

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Agnė KAIRYTĖ

# BIOPOLIURETANO PUTŲ, MODIFIKUOTŲ POPIERIAUS GAMYBOS ATLIEKOMIS, TYRIMAI

DAKTARO DISERTACIJA

TECHNOLOGIJOS MOKSLAI,  
MEDŽIAGŲ INŽINERIJA (08T)



LEIDYKLA  
Vilnius TECHNIKA 2017

Disertacija rengta 2013–2017 metais Vilniaus Gedimino technikos universitete.

### **Vadovas**

dr. Sigitas VĖJELIS (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

Vilniaus Gedimino technikos universiteto Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

### **Pirmininkas**

dr. Valentin ANTONOVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T).

### **Nariai:**

dr. Viktor KIZINIEVIČ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, medžiagų inžinerija – 08T),

dr. Inga MATIJOŠYTĖ (Vilniaus universitetas, biochemija – 04P),

dr. Janis RIŽIKOVŠ (Valstybinis Latvijos medienos chemijos institutas, chemijos inžinerija – 05T).

Disertacija bus ginama viešame Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje **2017 m. lapkričio 3 d. 13 val.** Vilniaus Gedimino technikos universiteto senato posėdžių salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lietuva.

Tel.: (8 5) 274 4956; faksas (8 5) 270 0112; el. paštas doktor@vgtu.lt

Pranešimai apie numatomą ginti disertaciją išsiųsti 2017 m. spalio 2 d.

Disertaciją galima peržiūrėti VGTU talpykloje <http://dspace.vgtu.lt> ir Vilniaus Gedimino technikos universiteto bibliotekoje (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lietuva).

VGTU leidyklos TECHNIKA 2017-060-M mokslo literatūros knyga  
<http://leidykla.vgtu.lt>

ISBN 978-609-476-067-9

© VGTU leidykla TECHNIKA, 2017

© Agnė Kairytė, 2017

[agne.kairyte@vgtu.lt](mailto:agne.kairyte@vgtu.lt)

VILNIUS GEDIMINAS TECHNICAL UNIVERSITY

Agnė KAIRYTĖ

# RESEARCH OF BIOPOLYURETHANE FOAM MODIFIED WITH PAPER PRODUCTION WASTE

DOCTORAL DISSERTATION

TECHNOLOGICAL SCIENCES,  
MATERIALS ENGINEERING (08T)



LEIDYKLA  
Vilnius TECHNIKA 2017

Doctoral dissertation was prepared at Vilnius Gediminas Technical University in 2013–2017.

**Supervisor**

Dr Sigitas VĖJELIS (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

The Dissertation Defence Council of Scientific Field of Materials Engineering of Vilnius Gediminas Technical University:

**Chairman**

Dr Valentin ANTONOVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T).

**Members:**

Dr Viktor KIZINIEVIČ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Dr Jurgita MALAIŠKIENĖ (Vilnius Gediminas Technical University, Materials Engineering – 08T),

Dr Inga MATIJOŠYTĖ (Vilnius University, Biochemistry – 04P),

Dr Janis RIŽIKOVS (Latvian State Institute of Wood Chemistry, Chemical Engineering – 05T).

The dissertation will be defended at the public meeting of the Dissertation Defence Council of Materials Engineering in the Senate Hall of Vilnius Gediminas Technical University at **1 p. m. on 3 November 2017.**

Address: Saulėtekio al. 11, LT-10223 Vilnius, Lithuania.

Tel.: +370 5 274 4956; fax +370 5 270 0112; e-mail: doktor@vgtu.lt

A notification on the intend defending of the dissertation was sent on 2 October 2017.

A copy of the doctoral dissertation is available for review at VGTU repository <http://dspace.vgtu.lt> and at the Library of Vilnius Gediminas Technical University (Saulėtekio al. 14, LT-10223 Vilnius, Lithuania).

# Reziumė

Disertacijoje nagrinėjamos modifikuotos standžiosios poliuretano putos iš biopoliolių, kurių struktūros ir savybių keitimui naudojamos termiškai ir chemiškai apdorotos popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelės. Detaliai išanalizavus šios atliekos savybes bei poveikį gaminiam, galima sukurti putas, pasižyminčias norminiais dokumentais apibrėžtomis bei termoizoliacinėmis medžiagoms būdingomis savybėmis. Disertacijos tikslas – sukurti ir ištirti poliuretano putas, susintetintas iš rapsų aliejaus poliolių ir modifikuotas popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis.

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir autorės publikacijų disertacijos tema sąrašai. Įvadiniam skyriuje aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai šiam tikslui pasiekti, aprašoma tyrimų metodika, darbo mokslinis naujumas, darbo rezultatų praktinė reikšmė bei ginamieji teiginiai. Įvado pabaigoje pristatomos disertacijos tema autorės paskelbtos publikacijos ir pranešimai konferencijose bei disertacijos struktūra.

Pirmajame skyriuje aptartas atsinaujinančių išteklių, kaip dar vienos priemonės, darniojo vystymosi tikslų įgyvendinimui naudojimas poliuretano putų gamyboje. Taip pat nagrinėjama pagrindinių poliuretano putų žaliavų – poliolių, izocianato, vandens, katalizatorių, paviršių aktyvinančių medžiagų poveikis galutinių gaminių struktūrai ir savybėms. Apžvelgiamos galimybės poliuretano putų savybių modifikavimui naudoti daugiafunkčius grandinės plėtiklius. Taip pat analizuojamas popieriaus gamybos atliekų dumblas, susidarantis atliekinio vandens valymo įrenginiuose, bei jo panaudojimo galimybės statybinių medžiagų pramonėje, kitų užpildų poveikis polimerinių medžiagų savybėms, titanatų, silanų bei cirkonatų panaudojimas.

Antrajame skyriuje aprašomos darbe naudotos žaliavos ir jų savybės, taikyti tyrimų metodai bei poliuretano putų, propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų sudėtys bei technologinė bandinių gamybos schema.

Trečiajame skyriuje tiriamas vandens kiekio poveikis poliuretano putų tankiui, pradinei susitraukčiai bei matmenų stabilumui padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis. Papildomai tiriamas propilenglikolio iš rapsų glicerino ir rapsų glicerino, kaip grandinės plėtiklio, poveikis gaminių fizikinėms ir mechaninėms savybėms. Taip pat pateikiami propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliolio mišinių klampos bei poliuretano putų eksploatacinių savybių ir struktūros tyrimų rezultatai.

Disertacijos medžiaga paskelbta 5 moksliniuose straipsniuose, o tyrimų rezultatai pristatyti 6 nacionalinėse ir tarptautinėse mokslinėse konferencijose.

# Abstract

The thesis investigates rigid polyurethane foam from biopolyols for which structure and properties modification, paper thermally and chemically treated paper production waste sludge particles are used. After detailed analysis of properties and impact on products of these waste, polyurethane foams with properties, which are characteristic to thermal insulating materials and defined in normative references, may be obtained. The aim of the dissertation – to develop and test dimensionally stable polyurethane foam synthesized from rapeseed oil-based polyols and modified with paper production waste sludge particles.

The thesis consists of introduction, three chapters, general conclusions, references and the list of author's publications. The introduction reveals the problem under investigation, topicality of the work, the research object, aims and tasks, methodology, novelty of the work, significance of the obtained results as well as defended statements. In the end of introduction, publications of the author, presentations at conferences and dissertation structure are presented.

Chapter 1 presents the usage of renewable resources in the production of polyurethane foam as one of the measures for the implementation of sustainable development aims. It is as well analysed the impact of raw materials – polyols, isocyanates, water, catalysts, surfactants and chain extenders on the structure and properties of the final products. The possibility of multifunctional chain extenders to be used in polyurethane foam produced is considered. Analysis of feasibility of paper production waste sludge obtained from waste water treatment equipment as well as non modified and titanates, silanes and zirconate modified fillers to be used in building materials industry is conducted.

Chapter 2 describes raw materials used in the work, their properties, conducted research methods as well as compositions and technological production scheme of polyurethane foam, propylene glycol modified polyurethane foam and propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam specimens.

Chapter 3 investigates water amount impact on the density, initial shrinkage and dimensional stability at increased temperature and relative humidity of polyurethane foam. It presents the impact of propylene glycol from rapeseed glycerine and rapeseed glycerine as chain extenders on physical and mechanical properties of the products. It as well demonstrates the results of dynamic viscosity of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyol mixtures, performance and structure of polyurethane foam composites.

5 articles focusing on the subject of the discussed thesis are published and results of the research are presented in 6 scientific conferences at national and international level.

---

# Žymėjimai ir sąvokos

## Simboliai

$b_1$  – ilgis, plotis arba storis atitinkamai po 0,5 val po gamybos, mm;

$b_2$  – ilgis, plotis arba storis po 1 dienos po gamybos, mm;

$E_{H_2O}$  – vandens ekvivalentinė masė, g/mol;

$E_{MDI}$  – izocianato ekvivalentinė masė, g/mol;

$E_p$  – poliolio ekvivalentinė masė, g/mol;

$E_{RGL}$  – glicerino ekvivalentinė masė, g/mol;

$E_{RPG}$  – propilenglikolio ekvivalentinė masė, g/mol;

$F_M$  – poliolių mišinio funkcinių grupių skaičius (toliau tekste b. d.);

$F_p$  – poliolio funkcinių grupių skaičius, b. d.;

$F_{RGL}$  – glicerino funkcinių grupių skaičius, b. d.;

$F_{RPG}$  – propilenglikolio funkcinių grupių skaičius, b. d.;

$I_{MDI}$  – numatytasis izocianato indeksas, bedimensis dydis;

$Y_{progn}$  – minimali arba maksimali prognozuojamoji intervalinė vertė;

$Y_{X_i}$  – taškinė vertė;

$k_{H_2O}$  – vandens moliai, mol;

$k_p$  – poliolio moliai, mol;  
 $k_{RGL}$  – glicerino moliai, mol;  
 $k_{RPG}$  – propilenglikolio moliai, mol;  
 $KS_{Uretano}$  – apskaičiuotasis uretano grupių kietųjų segmentų kiekis, %;  
 $KS_{Urėja}$  – apskaičiuotasis urėja grupių kietųjų segmentų kiekis, %;  
 $m_{H_2O}$  – vandens kiekis, dpm;  
 $m_{MDI}$  – izocianato kiekis, dpm;  
 $m_p$  – poliolio kiekis, dalimis pagal masę (toliau tekste dpm);  
 $m_{PGAD}$  – popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekis, masės %;  
 $m_{RGL}$  – glicerino kiekis, dpm;  
 $m_{RPG}$  – propilenglikolio kiekis, dpm;  
 $M_{CO_2}$  – CO<sub>2</sub> dujų molekulinė masė, g/mol;  
 $M_M$  – poliolių mišinio molekulinė masė, g/mol;  
 $M_{MDI}$  – izocianato molekulinė masė, g/mol;  
 $M_p$  – poliolio molekulinė masė, g/mol;  
 $M_{RPG}$  – propilenglikolio molekulinė masė, g/mol;  
 $M_{RGL}$  – glicerino molekulinė masė, g/mol;  
 $MS_p$  – apskaičiuotasis poliolio minkštųjų segmentų kiekis, %;  
 $MS(x / y / z)$  – matmenų stabilumas ilgio (x), pločio (y) ir storio (z) kryptimis, %  
 $n$  – imties dydis, b. d.;  
 $n_{OH}$  – poliolio hidroksilų skaičius, mg KOH/g;  
 $n_{OH(M)}$  – poliolių mišinio hidroksilų skaičius, mg KOH/g;  
 $S_r$  – vidutinis kvadratinis nuokrypis;  
 $S_{\bar{\lambda}_{RPG / PGAD / t}}$  – šilumos laidumo koeficiento priklausomybės vidutinis kvadratinis nuokrypis, W/(m·K);  
 $S_{\bar{\rho}_{H_2O}}$  – tariamojo tankio priklausomybės nuo vandens kiekio vidutinis kvadratinis nuokrypis, kg/m<sup>3</sup>;  
 $S_{\bar{\rho}_{RPG / PGAD}}$  – tariamojo tankio priklausomybės nuo propilenglikolio ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekių vidutinis kvadratinis nuokrypis, kg/m<sup>3</sup>;  
 $S_{\bar{\sigma}_{RGL}}$  – glicerinu modifikuotų sistemų gniuždymo stiprio vidutinis kvadratinis nuokrypis, kPa;



$S_{\bar{\sigma}_{RPG}}$  – propilenglikoliu modifikuotų sistemų gniuždymo stiprio vidutinis kvadratinis nuokrypis, kPa;

$S_{\bar{W}_{28}}$  – ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus priklausomybės vidutinis kvadratinis nuokrypis, %;

$t$  – išlaikymo laikas, dienos;

$t_{\alpha}$  – Stjudento kriterijus, b. d.;

$T_{m_1}$  – 1-ojo terminio efekto temperatūra, °C;

$T_{m_2}$  – 2-ojo terminio efekto temperatūra, °C;

$T_{m_3}$  – 3-ojo terminio efekto temperatūra, °C;

$T_{pr}$  – terminio irimo pradžios temperatūra, °C;

$W_P$  – poliolio masė, g;

$W_{Viso}$  – visų medžiagų masė, g;

$W_{28}$  – taškinė ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus vertė, %;

$\bar{W}_{28}$  – vidutinė ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus vertė, %;

$\delta$  – galima paklaidos vertė;

$\eta^2$  – koreliacijos santykio kvadratas, b. d.;

$\eta_{\bar{W}_{28}}^2$  – ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus priklausomybės koreliacijos santykio kvadratas, b. d.;

$\eta_{\lambda_{RPG} / PGAD / t}^2$  – šilumos laidumo koeficiento priklausomybės nuo propilenglikolio ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekių bei laiko koreliacijos santykio kvadratas, b. d.;

$\eta_{\bar{\rho}_{H_2O}}^2$  – tariamojo tankio priklausomybės nuo vandens kiekio koreliacijos santykio kvadratas, b. d.;

kvadratas, b. d.;

$\eta_{\bar{\rho}_{RPG} / PGAD}^2$  – tariamojo tankio priklausomybės nuo propilenglikolio ir popieriaus gamybos atliekų dublo dalelių kiekių koreliacijos santykio kvadratas, b. d.;

$\eta_{\bar{\sigma}_{RGL}}^2$  – gniuždymo stiprio priklausomybės nuo glicerino kiekio koreliacijos santykio kvadratas, b. d.;

$\eta_{\bar{\sigma}_{RPG}}^2$  – gniuždymo stiprio priklausomybės nuo propilenglikolio kiekio koreliacijos santykio kvadratas, b. d.;

$\bar{\lambda}_{RPG/PGAD/t}$  – vidutinė propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų sistemų šilumos laidumo koeficiento vertė, W/(m·K);

$\mu$  – vandens garų varžos faktorius, b. d.;

$\rho_{progn}$  – minimali arba maksimali prognozuojamoji tariamojo tankio vertė, kg/m<sup>3</sup>;

$\rho_{RPG/PGAD}$  – taškinė propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų sistemų tariamojo tankio vertė, kg/m<sup>3</sup>;

$\bar{\rho}_{H_2O}$  – vidutinė vandeniui išpūstų sistemų tariamojo tankio vertė, kg/m<sup>3</sup>;

$\bar{\rho}_{RGL}$  – vidutinė glicerinu modifikuotų sistemų tariamojo tankio vertė, kg/m<sup>3</sup>;

$\bar{\rho}_{RPG}$  – vidutinė propilenglikoliu modifikuotų sistemų tariamojo tankio vertė, kg/m<sup>3</sup>;

$\sigma_{RGLprogn}$  – prognozuojamosios gniuždymo stiprio vertės glicerinu modifikuotose sistemose, kPa;

$\sigma_{RPGprogn}$  – prognozuojamosios gniuždymo stiprio vertės propilenglikoliu modifikuotose sistemose, kPa;

$\sigma_{RGL}$  – taškinė glicerinu modifikuotų sistemų gniuždymo stiprio vertė, kPa;

$\sigma_{RPG}$  – taškinė propilenglikoliu modifikuotų sistemų gniuždymo stiprio vertė, kPa;

$\bar{\sigma}_{RGL}$  – vidutinė glicerinu modifikuotų sistemų gniuždymo stiprio vertė, kPa;

$\bar{\sigma}_{RPG}$  – vidutinė propilenglikoliu modifikuotų sistemų gniuždymo stiprio vertė, kPa;

$\bar{\sigma}_{TRPG}$  – vidutinė propilenglikoliu modifikuotų sistemų tempimo stiprio vertė, kPa;

$\Delta\varepsilon$  – pradinė susitrauktis, %.

## Santrumpos

b. d. – bedimensis dydis;

CFC – anglies fluoridas (angl. *Chlorofluorocarbon*);

COY<sub>vid.</sub> – vidutinis anglies monoksido kiekis (angl. *average Carbon Monoxide Yield*);

CO<sub>2</sub>Y<sub>vid.</sub> – vidutinis anglies dioksido kiekis (angl. *average Carbon Dioxide Yield*);

DTA – diferencinė terminė analizė;

GWP – globalinio atšilimo potencialas (angl. *Global Warming Potential*);

HCFC – chlorintas ir fluorintas angliavandenilis (angl. *Hydrochlorofluorocarbon*);

HFC – fluorintas angliavandenilis (angl. *Hydrofluorocarbon*);

HFO – fluorintas angliavandenilis olefinų pagrindu (angl. *Hydrofluoroolefin*);

b. d. – bedimensis dydis;

HRR – šilumos išsiskyrimo greitis (angl. *Heat Release Rate*);  
MDI – metileno difenilo diizocianatas;  
NCO – funkcinės izocianatų grupės;  
ODP – ozono sluoksnio ardymo potencialas (angl. *Ozone Depletion Potential*);  
OH – funkcinės poliolių grupės;  
dpm – dalys pagal masę;  
pHRR – maksimalus taškinis šilumos išsiskyrimo greitis (angl. *peak Heat Release Rate*);  
pHRR<sub>vid.</sub> – vidutinis maksimalus šilumos išsiskyrimo greitis (angl. *average peak Heat Release Rate*);  
pMDI – polimerinis metileno difenilo diizocianatas;  
PAM – paviršių aktyvinanti medžiaga;  
PGAD – popieriaus gamybos atliekų dumblas;  
RGL – rapsų glicerinas;  
RPG – propilenglikolis iš rapsų glicerino;  
TDI – tolueno diizocianatas;  
TGA – termogravimetrinė analizė;  
THR<sub>vid.</sub> – vidutinis visuminis šilumos išsiskyrimas (angl. *average Total Heat Release*);  
TSR<sub>vid.</sub> – vidutinis visuminis dūmų išsiskyrimas (angl. *average Total Smoke Release*).

## Sąvokos

**Alofanatas** – cheminė grupė, atsirandanti poliuretanuose ir besiformuojanti tarp uretano grupės ir perteklinio izocianato kiekio. Šios grupės medžiagoje formuoja skersinius ryšius.

**Grandinės plėtikliai** – difunkcinės ar daigafunkcės medžiagos, formuojančios, atitinkamai, tiesinę struktūrą ar skersinius ryšius.

**Užuomazgas sudarantys centrai** – kietosios dalelės, skatinančios burbuliukų formavimąsi skystyje.

**Uždaros akutės** – tai akutės, kurios yra visiškai uždarytos plona plastiko sienele ar membrana ir yra užpildytos dujomis.



---

# Turinys

IVADAS .....	1
Problemos formulavimas .....	1
Darbo aktualumas .....	2
Tyrimų objektas .....	2
Darbo tikslas .....	2
Darbo uždaviniai .....	2
Tyrimų metodika .....	3
Darbo mokslinis naujumas .....	3
Darbo rezultatų praktinė reikšmė .....	4
Ginamieji teiginiai .....	4
Darbo rezultatų aprobavimas .....	5
Disertacijos struktūra .....	5
1. ŽALIAVŲ IR JŲ POVEIKIO POLIURETANO PUTŲ SAVYBĖMS MOKSLINIŲ TYRIMŲ ANALIZĖ .....	7
1.1. Darnusis vystymasis, koncepcija, tikslai ir iššūkiai .....	7
1.2. Atsinaujinančių išteklių naudojimas – kaip viena iš priemonių darnaus vystymosi tikslų įgyvendinimui .....	8
1.3. Poliuretano putų gamyboje naudojami izocianatai ir jų struktūra, poveikis gaminių fizikinėms ir mechaninėms savybėms .....	15
1.4. Tradiciniai dujų dariai ir jų alternatyvos .....	17
1.5. Katalizatoriai ir jų poveikis poliuretano mišinių reakcijos kinetikai .....	20
1.6. Paviršių aktyvinančios medžiagos. Racionalaus kiekio parinkimas .....	21

1.7. Poliuretano putų struktūros modifikavimas grandinės plėtikliais .....	21
1.8. Popieriaus gamybos atliekų dumblas .....	24
1.8.1. Popieriaus gamybos atliekų dumblo susidarymas.....	24
1.8.2. Popieriaus gamybos atliekų dumblo komponentų panaudojimo galimybės poliuretano putų kompozitų gamyboje.....	26
1.9. Įvairių užpildų poveikis poliuretano putų savybėms.....	27
1.10. Titanatų, silanų ir cirkonatų jungiamosios medžiagos, jų poveikis mišinių klampai ir galutinių gaminių stiprumui .....	31
1.11. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas .....	33
<b>2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR POLIURETANO PUTŲ TYRIMŲ METODAI ....</b>	<b>35</b>
2.1. Tyrimams naudotos medžiagos .....	35
2.2. Popieriaus gamybos atliekų dumblo ir poliuretano putų paruošimas tyrimams....	40
2.3. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių, poliuretano mišinių ir modifikuotų poliuretano putų tyrimų metodai .....	45
2.3.1. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių savybių tyrimų metodai.....	45
2.3.2. Formavimo mišinių savybių tyrimų metodai .....	46
2.3.3. Nemodifikuotų ir propilenglikoliu bei popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų tyrimų metodai.....	48
2.4. Tyrimų rezultatų matematinis ir statistinis apdorojimas .....	50
2.5. Antrojo skyriaus išvados.....	51
<b>3. PROPILENGLIKOLIU IR POPIERIAUS GAMYBOS ATLIEKŲ DUMBLO     DALELĖMIS MODIFIKUOTŲ POLIURETANO PUTŲ STRUKTŪROS IR     FIZIKINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAI .....</b>	<b>53</b>
3.1. Vandens poveikis poliuretano putų fizikinėms savybėms .....	54
3.2. Grandinės plėtiklių poveikis poliuretano putų fizikinėms ir mechaninėms savybėms .....	58
3.3. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių padengimo titanato jungiamąja medžiaga poveikis mišinių klampai.....	66
3.4. Mišinių reakcijos kinetikos ir modifikuotų poliuretano putų tariamojo tankio tyrimai .....	68
3.5. Modifikuotų poliuretano putų stipruminių savybių tyrimai .....	70
3.6. Modifikuotų poliuretano putų struktūros ir šilumos laidumo tyrimai .....	73
3.7. Modifikuotų poliuretano putų tiesinių matmenų pokyčių tyrimai .....	77
3.8. Modifikuotų poliuretano putų drėgminių savybių tyrimai .....	79
3.9. Modifikuotų poliuretano putų degumo, užsidegamumo ir terminio stabilumo tyrimai .....	82
3.10. Trečiojo skyriaus išvados.....	89
<b>BENDROSIOS IŠVADOS .....</b>	<b>93</b>
<b>REKOMENDACIJOS .....</b>	<b>95</b>
<b>LITERATŪRA IR ŠALTINIAI .....</b>	<b>97</b>
<b>AUTORĖS MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS .....</b>	<b>113</b>
<b>SUMMARY IN ENGLISH .....</b>	<b>115</b>

PRIEDAI <sup>1</sup> .....	131
A priedas. Skirtingų literatūros šaltinių pateikiamos cheminės popieriaus gamybos atliekų dumblo sudėtys .....	132
B priedas. Grandinės plėtikliais modifikuotų poliuretano putų struktūriniai parametrai .....	134
C priedas. Propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų vidutinės šilumos laidumo koeficiento vertės .....	135
D priedas. Disertacijos autorės sąžiningumo deklaracija .....	136
E priedas. Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje .....	137
F priedas. Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos .....	142

---

<sup>1</sup> Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje





---

# Contents

INTRODUCTION .....	1
The formulation of the problem .....	1
The relevance of the thesis .....	2
The object of the research .....	2
The aim of the thesis .....	2
The objectives of the thesis .....	2
Research methodology .....	3
The scientific novelty of the thesis .....	3
The practical value of the research findings .....	4
The defended statements .....	4
The approval of the research findings .....	5
The structure of the thesis .....	5
1. RESEARCH ANALYSIS OF RAW MATERIALS AND THEIR IMPACT ON POLYURETHANE FOAM PROPERTIES .....	7
1.1. Sustainable development, concept, aims and challenges .....	7
1.2. The use of renewable resources – one of the measures for the implementation of sustainable development aims .....	8
1.3. Isocyanates and their structure for the production of polyurethane foams, the impact on physical and mechanical properties of the products .....	15
1.4. Traditional blowing agents and their alternatives .....	17
1.5. Catalysts and their impact on reaction kinetics of polyurethane mixtures .....	20
1.6. Surfactants. Selection of rational amount .....	21

1.7. Modification of polyurethane foam structure by chain extenders .....	21
1.8. Paper production waste sludge.....	24
1.8.1. The formation of paper production waste sludge.....	24
1.8.2. The use of paper production waste sludge components for the production of polyurethane foam .....	26
1.9. The impact of various fillers on properties of polyurethane foams.....	27
1.10. Titanate, silane and zirconate coupling agents, their impact on mixture viscosity and strength of the final products .....	31
1.11. Conclusions of the first chapter and formulation of the objectives of the thesis.	33
<b>2. MATERIALS AND RESEARCH METHODOLOGIES OF POLYURETHANE FOAM .....</b>	<b>35</b>
2.1. The materials used for the investigation .....	35
2.2. Preparation for the research of paper production waste sludge and polyurethane foam.....	40
2.3. Research methodologies of paper production waste sludge particles, polyurethane mixtures and modified polyurethane foam .....	45
2.3.1. Research methodologies of paper production waste sludge particles properties .....	45
2.3.2. Research methodologies of forming mixtures properties .....	46
2.3.3. Research methodologies of control, propylene glycol extended and paper production waste sludge particles modified polyurethane foams.....	48
2.4. Mathematical and statistical processing of the obtained results.....	50
2.5. Conclusions of the second chapter .....	51
<b>3. RESEARCH OF STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF PROPYLENE GLYCOL EXTENDED AND PAPER PRODUCTION WASTE SLUDGE PARTICLES MODIFIED POLYURETHANE FOAMS .....</b>	<b>53</b>
3.1. The impact of water on physical properties of polyurethane foam .....	54
3.2. The impact of chain extenders on physical and mechanical properties of polyurethane foams.....	58
3.3. The impact of titanate coupling agent coated paper waste sludge particles on mixtures viscosity .....	66
3.4. Research of mixtures reaction kinetics and apparent density of modified polyurethane foams.....	68
3.5. Research of strength properties of modified polyurethane foams.....	70
3.6. Research of thermal conductivity and structure of modified polyurethane foams .....	73
3.7. Research of changes in linear dimensions of modified polyurethane foams .....	77
3.8. Research of moisture properties of modified polyurethane foams.....	79
3.9. Research of flammability, ignitability and thermal stability of modified polyurethane foams.....	82
3.10. Conclusions of the third chapter .....	89
<b>GENERAL CONCLUSIONS .....</b>	<b>93</b>
<b>RECOMMENDATIONS .....</b>	<b>95</b>

REFERENCES .....	97
THE LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS BY THE AUTHOR ON THE SUBJECT OF THE THESIS.....	113
SUMMARY IN ENGLISH .....	115
ANNEXES <sup>2</sup> .....	131
Annex A. Chemical compositions of paper production waste sludge presented by different references .....	132
Annex B. Structural parameters of chain extenders modified polyurethane foams ...	134
Annex C. Average values of thermal conductivity of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foams .....	135
Annex D. Author's declaration of academic integrity .....	136
Annex E. The co-authors' agreements for providing the material of the joint publications in the thesis.....	137
Annex F. Copies of the scientific publications by the author on the subject of the thesis .....	142

---

<sup>2</sup> The annexes are provided in the enclosed compact disc



---

# Ivadas

## Problemos formulavimas

Poliolis, skirtas standžiųjų poliuretano putų gamybai, turi tenkinti tam tikrus reikalavimus – atitinkamų funkcinių grupių skaičius turi būti  $>3$ , molekulinė masė  $<1200$  g/mol, o hidroksilų skaičius kisti nuo 350 mg KOH/g iki 600 mg KOH/g. Tenkindami šiuos reikalavimus, polioliai iš atsinaujinančių išteklių tampa pigi ir ekologiška alternatyva tradiciniams polioliams iš naftos produktų.

Atsižvelgdami į ozono sluoksnio mažinimo (ODP) ir globalinio atšilimo potencialus (GWP), teisės aktai lemia ir kitų standžiosiose poliuretano putose naudojamų medžiagų – dujų – pakeitimo ne tokiais agresyviomis alternatyvomis galimybes bei naudojimo terminus. Vanduo ODP, GWP, kainos ir naudojimo paprastumo bei laikymo atžvilgiais yra viena patraukliausių alternatyvų poliuretano putų gamyboje. Tačiau galutinis poliuretano gaminys, kuomet naudojami polioliai netenkina minėtų reikalavimų, pasižymi netinkama pradine susitrauktimi  $23^{\circ}\text{C}$  temperatūros ir 50 % santykinės drėgmės (toliau pradinė susitrauktis) ir matmenų stabilumu  $70^{\circ}\text{C}$  temperatūros bei 90 % santykinės drėgmės aplinkose (toliau matmenų stabilumas padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis). Tai itin aktualu apšiltinant pramoninius ir gyvenamuosius didelio tūrio pastatus. Šiuo atžvilgiu dideli matmenų pokyčiai lemtų plyšių tarp izoliuojamo ir izoliacinio pa-

viršių atsiradimą, dėl ko poliuretano putos nebeatitiktų savo, kaip termoizoliacinės medžiagos, paskirties. Tokiose konstrukcijose lengvai kauptųsi drėgmė, sukeltos deformacijos ardytų apdailinį pastato sluoksnį ir kt.

## **Darbo aktualumas**

Viena iš pagrindinių Europos Komisijų strategijų – sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimą 20 % iki 2020 metų ir 80 % iki 2050 metų. Todėl, didėjant pastatų energinio naudingumo reikalavimams, kuriuos apima ne tik statybinių medžiagų šiluminių savybių gerinimas, bet ir medžiagų gamybos bei įrengimo sąnaudos, statybinių medžiagų sektoriuje didėja ne tik energetiškai, bet ir ekologiškai efektyvių medžiagų poreikis. Atsinaujinančių išteklių ir ypatingai pramonės atliekų panaudojimas yra puiki alternatyva naftos produktams termoizoliacinių medžiagų gamyboje. Vienas iš 17 darniojo vystymosi tikslų – atliekų mažinimas, jų pakartotinis panaudojimas, todėl vis intensyviau ieškoma būdų, kaip susidarantį popieriaus gamybos atliekų dumblą panaudoti tose pačiose ar kitose pramonės srityse, gauti gaminius, pasižyminčius tokiomis pat ar geresnėmis savybėmis.

Ekologiniu požiūriu poliolių iš atsinaujinančių išteklių, vandens bei neorganinių ir organinių atliekų sistemos panaudojimas standžiosiose poliuretano putose šiuo metu yra labai aktualus. Norint tokius gaminius naudoti statybų pramonėje, būtini moksliniai tyrimai, kurie leistų nustatyti galimybes gauti matmenų atžvilgiu stabilius gaminius, atitinkančius ekologinio ir energinio efektyvumo principus.

## **Tyrimų objektas**

Poliuretano putos, susintetintos iš rapsų aliejaus poliolių ir modifikuotos popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis.

## **Darbo tikslas**

Sukurti ir ištirti stabilias poliuretano putas, susintetintas iš rapsų aliejaus poliolių ir modifikuotas popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis.

## **Darbo uždaviniai**

Užsibrėžtam darbo tikslui pasiekti reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti vandens, kaip dujų, kiekio poveikį poliuretano putų pradinėi susitraukčiai, matmenų stabilumui padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis bei tankiui.
2. Ištirti propilenglikolio iš rapsų glicerino ir rapsų glicerino poveikį standžiųjų poliuretano putų fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
3. Ištirti titanato jungiamąją medžiagą padengtų popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių poveikį propilenglikoliu modifikuotų poliuretano putų reakcijos kinetikai, fizikinėms, mechaninėms ir cheminėms savybėms.
4. Pateikti rekomendacijas ribiniams propilenglikolio iš rapsų glicerino ir termiškai bei chemiškai apdorotų popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekiams pagal būsimų gaminių gamybos pobūdį, atsižvelgiant į modifikuotų mišinių reologiją bei fizikines gaminių savybes.

## Tyrimų metodika

Popieriaus gamybos dumblo dalelių tyrimams buvo taikyti standartiniai birių medžiagų piltinio tankio, paviršiaus ploto, šilumos laidumo koeficiento, dalelių dydžio ir drėgmės kiekio nustatymo metodai.

Termiškai ir chemiškai apdorotų popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekybinės ir kokybinės sudėčių nustatymui buvo naudoti rentgenostruktūrinės ir rentgeno fluorescencinės, termogravimetrinės ir diferencinės terminės analizės metodai.

Standžiųjų poliuretano putų, modifikuotų propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis, tyrimams buvo taikytos tariamojo tankio, gniuždymo ir tempimo stiprių, šilumos laidumo koeficiento, pradinės susitraukties, matmenų stabilumo, pralaidumo vandens garams, ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus, degumo, užsidegamumo ir terminio stabilumo nustatymo metodikos.

Struktūros tyrimams ir struktūrinių parametrų nustatymui buvo taikyta skenuojanti elektroninė mikroskopija, uždarų akučių procentinio kiekio nustatymo ir kietųjų bei minkštųjų segmentų skaičiavimo metodikos. Rezultatų apdorojimui ir patikimumo įvertinimui buvo taikyti matematiniai ir statistiniai metodai.

## Darbo mokslinis naujumas

Rengiant disertaciją, buvo gauti šie medžiagų inžinerijos mokslui nauji rezultatai:

1. Nustatyta standžiųjų poliuretano putų tariamojo tankio priklausomybė nuo vandens kiekio, leidžianti prognozuoti būsimų gaminių vidutines tankio vertes be išankstinių pradinių tyrimų.
2. Propilenglikolis iš rapsų glicerino įgalina sudaryti ekologinio efektyvumo<sup>3</sup> principus atitinkančių gaminių sudėtį ir reguliuoti šių gaminių struktūrą bei savybes.
3. Nustatyti propilenglikolio kiekiai leidžia naudoti nuo 1,5 iki 2 kartų didesnę popieriaus gamybos atliekų dumblo kiekį ir gauti matmenų atžvilgiu stabilias modifikuotas poliuretano putas, sutrumpinant išlaidų po gamybos laiką iki 24 val. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelės padidina gaminių stiprumą ir atsparumą degumui.

## Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Tyrimų rezultatai gali būti naudojami iš mažą funkcinę grupių skaičių turinčių augalinės kilmės aliejų poliolių pagamintų tradicinių bei popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų matmenų stabilizavimui po gamybos ir, priklausomai nuo panaudojimo srities, padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis.

Sukurtos modifikuotos poliuretano putos gali būti naudojamos kaip šilumą izoliuojantis sluoksnis pastatų atitvarų konstrukcijose bei tose konstrukcijose, kuriose nepasireiškia ilgalaikis tiesioginis vandens poveikis.

## Ginamieji teiginiai

1. Propilenglikolis leidžia kontroliuoti standžiųjų poliuretano putų matmenų pokyčius, užtikrindamas visiškai arba iš dalies atviraporės struktūros formavimąsi.
2. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelės ir jų aglomeratai veikia kaip barjeras liepsnos plitimui standžiosiose poliuretano putose, veikiant gaminius atvira liepsna, ir užtikrina mažesnę šilumos bei toksinių dujų išsiskyrimą degimo metu.

---

<sup>3</sup> Ekologinis efektyvumas – atsinaujinančių išteklių produktyvumo didinimas gamybos procese.



## Darbo rezultatų apibavimas

Disertacijos tema yra atspausdinti 5 moksliniai straipsniai: vienas – mokslo žurnale, įtraukta į Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazę (Kairytė, Vėjelis 2015); trys – kitų tarptautinių bazių žurnaluose (Kairytė *et al.* 2016, Kairytė *et al.* 2017a, Kairytė 2017), vienas – recenzuojamoje tarptautinės konferencijos medžiagoje (Kairytė *et al.* 2017b).

Disertacijoje atliktų tyrimų rezultatai buvo paskelbti šešiose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

- “The 9th World Congress on Materials Science and Engineering”, 2017 m., Roma, Italija;
- 20-oji jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“, 2017 m., Vilnius, Lietuva;
- “The 25th International Baltic Conference of Engineering Materials and Tribology”, 2016 m., Ryga, Latvija;
- 19-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“, 2016 m., Vilnius, Lietuva;
- 5-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai“, 2015 m., Vilnius, Lietuva;
- 17-oji Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencija „Mokslas – Lietuvos ateitis“, 2014 m., Vilnius, Lietuva.

## Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, bendrosios išvados, literatūros ir disertacijos autorės publikacijų sąrašai.

Darbo apimtis (be priedų) yra 131 puslapis, tekste panaudotos 21 numeruota formulė, 35 paveikslai ir 21 lentelė. Rašant disertaciją buvo panaudota 197 literatūros šaltinių.



---

# **Žaliavų ir jų poveikio poliuretano putų savybėms mokslinių tyrimų analizė**

Skyriuje aptariamas pagrindinės žaliavos – poliolio iš atsinaujinančių išteklių, kaip dar vienos priemonės, prisidėsiančios prie darnaus vystymosi tikslų įgyvendinimo, gamyba ir panaudojimas poliuretano putų sintezėje. Analizuojamas papildomų poliuretano putų žaliavų poveikis galutinių gaminių struktūrai ir savybėms, taip pat popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelės, jų cheminė sudėtis ir panaudojimo termoizoliacinių polimerinių putų gamyboje galimybės. Skyriaus tematika paskelbtas vienas autorės straipsnis (Kairytė 2017).

## **1.1. Darnusis vystymasis, koncepcija, tikslai ir iššūkiai**

Darniojo vystymosi, kaip vystymosi, kuris tenkina dabartinius visuomenės poreikius, nemažinant ateinančių kartų galimybių tenkinti savuosius, koncepciją apibrėžė pasaulinė aplinkos ir plėtros komisija. Šios koncepcijos įgyvendinimui 180 šalių atstovai Rio De Žaneire priėmė visapusišką darnaus vystymosi veiksmų

planą, kuriame skatinamas aplinkai saugus ir darnus atsinaujinančių išteklių naudojimas. 2006 metais Europos Sąjungos (ES) taryba atnaujino ES darnaus vystymosi strategiją, kurioje vienas iš pagrindinių aplinkosaugos tikslų – užkirsti kelią aplinkos taršai, ją sumažinti bei skatinti darnų vartojimą ir gamybą, kurie tenkintų aplinkosaugos reikalavimus, keliamus ekonomikos augimui (EST 2006).

Nacionalinė darnaus vystymosi strategija Lietuvoje teigia, kad itin svarbus Lietuvos darniojo vystymosi prioritetas – pagrindinių ūkio šakų, pavyzdžiui, statybos, energetikos, žemės ūkio pramonės ir t. t. poveikio aplinkai mažinimas per jų ekologinio efektyvumo didinimą (LRV 2011).

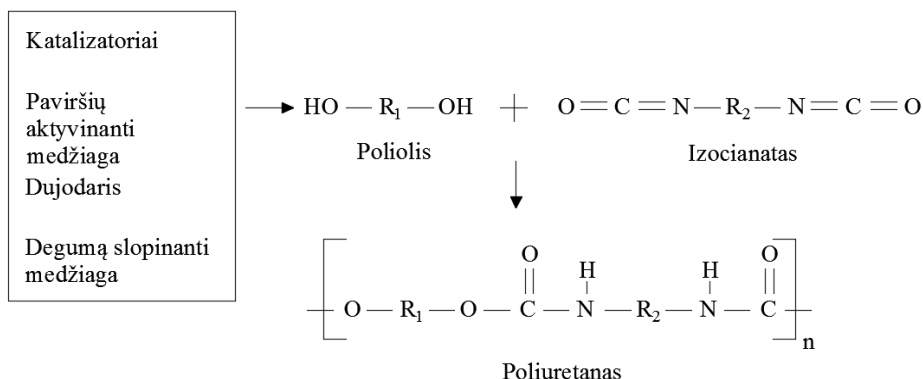
2015 m. rugsėjo mėn. 25 d. Jungtinės Tautos sudarė darbotvarkę iki 2030 metų, kurioje numatė 17 darnaus vystymosi tikslų ir 169 uždavinius šiems tikslams įgyvendinti. Vienas iš šių tikslų numato užtikrinti darnius vartojimo ir gamybos modelius, t. y. iki 2020 metų užtikrinti aplinkai kenksmingų chemikalų ir visų atliekų tvarkymą per visą jų gyvavimo ciklą bei žymiai sumažinti jų išmetimą į orą, vandenį ir dirvožemį, taip pat iki 2030 metų sumažinti atliekų susidarymą, taikant prevenciją, mažinimą, perdirbimą ir pakartotinį panaudojimą (General Assembly, 2015). Aplinkosaugos agentūra įvedė terminą, kuris apėmė svarbiausius darnumo, susijusio su chemijos mokslu, principus – „Žalioji chemija“ (angl. *Green chemistry*). Buvo suformuluota 12 principų, iš kurių pagrindiniai yra:

1. Skatinti inovatyvias chemijos technologijas, mažinančias ar šalinančias pavojingų medžiagų ar junginių naudojimą ir išsiskyrimą projektavimo, modeliavimo, gamybos ar cheminės medžiagos naudojimo metu;
2. Sukurti ir priimti inžinerinius sprendimus, mažinančius energijos suvartojimą;
3. Mažinti naudojamus išteklius ir atliekų kaupimąsi, naudojant efektyvius katalizinius procesus;
4. Naudoti atsinaujinančius išteklius ir subproduktus, išgaunamus kitose, ne ribotose, srityse.

## **1.2. Atsinaujinančių išteklių naudojimas – kaip viena iš priemonių darnaus vystymosi tikslų įgyvendinimui**

Poliuretano putos yra gaunamos cheminės reakcijos metu, kuomet reaguoja hidroksilų grupės turinčios medžiagos, vadinamos polioliais, ir izocianatai (1.1 pav.). Struktūros stabilizavimui papildomai naudojamos paviršių aktyvinančios medžia-

gos, reakcijų spartinimui – katalizatoriai, aktyviosios struktūros formavimui – dujodariai ir degumo charakteristikų užtikrinimui – degumą slopinančios medžiagos.



**1.1 pav.** Struktūrinė poliuretano putų sintezės schema (Kirpluks *et al.* 2016)

**Fig. 1.1.** Structural scheme of polyurethane foam synthesis (Kirpluks *et al.* 2016)

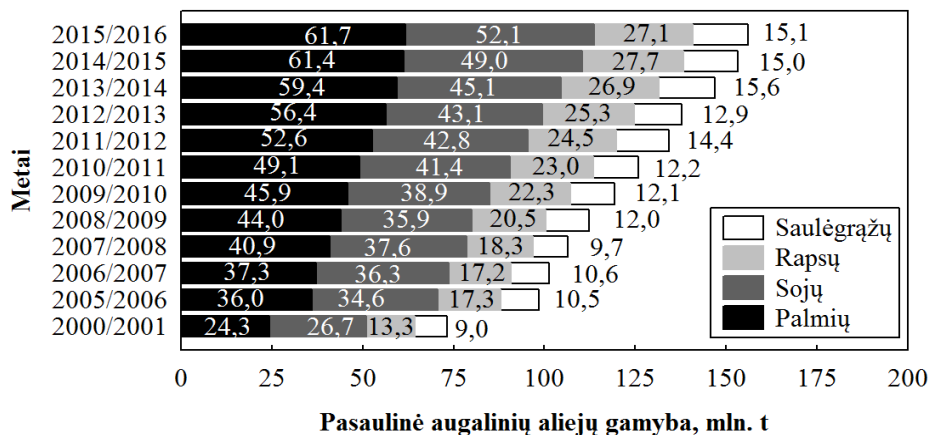
Vienas iš šiuo metu pagrindinių Europos Sąjungos teisės aktų nuostatų ir Kijoto Protokolo tikslų yra sumažinti šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimą. Pakankamai paprastas ir elementarus būdas stabdyti pernelyg didelę CO<sub>2</sub> dujų emisiją yra naudoti energiją ir žaliavas iš atsinaujinančių išteklių, todėl poliuretano putų gamyboje naudojamas poliolis iš naftos produktų yra keičiamas polioliu iš atsinaujinančių išteklių, fluorinti ir chlorinti angliavandeniliai – vandeniu, o bromintos ir halogenintos degumą slopinančios medžiagos – neorganiniais užpildais.

Atsinaujinančių išteklių naudojimas cheminių medžiagų sintezėje sumažina neigiamą poveikį aplinkai – ribotų išteklių naudojimą ir šiltnamio efektą sukeliančių dujų išsiskyrimą. Šie ištekliai atveria galimybes iš dalies arba visiškai pakeisti polimerus iš naftos produktų, kurie gali konkuruoti ar net pranokti tradicines medžiagas kainos, kokybės ir poveikio aplinkai atžvilgiu.

Augalinės kilmės aliejai yra atsinaujinantys ištekliai, kurie gali būti naudojami kaip pradinė medžiaga įvairiomis struktūrinėmis ir funkcinėmis variacijomis pasižyminčių gaminių kūrimui. Gausa, prieinamumas ir santykinai žema kaina daro augalinius aliejus patrauklia žaliava plastiko pramonėje. Šie aliejai ir iš jų išgaunamos riebalų rūgštys yra laikomi svarbiausiomis atsinaujinančiomis žaliavomis chemijos pramonėje ir ekologiškų funkcinių polimerų bei polimerinių medžiagų gamyboje (Miao *et al.* 2014; Alam *et al.* 2014; Pillai *et al.* 2016).

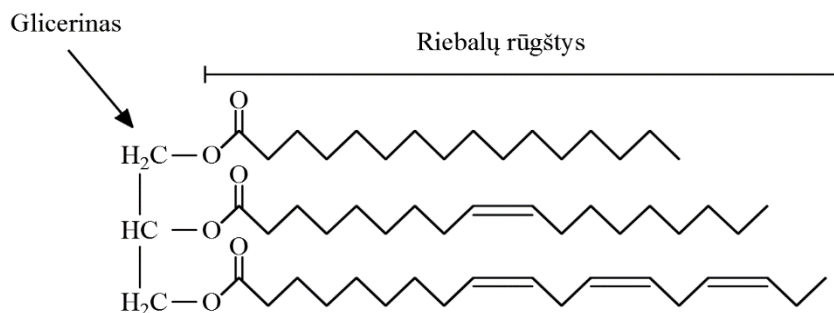
Kasmetinė pasaulinė augalinių aliejų (palmių vaisių, sojų, rapsų, saulėgrąžų, palmių vaisių sėklų, alyvuogių ir kokosų) gamyba sudarė 175,7 milijonus tonų 2014–2015 metais, nuo 2000 metų iki 2015 metų šių aliejų gamyba išaugo 94 %.

Daugiausiai pasaulyje pagaminama palmių, sojų, rapsų ir saulėgrąžų aliejaus (1.2 pav.).



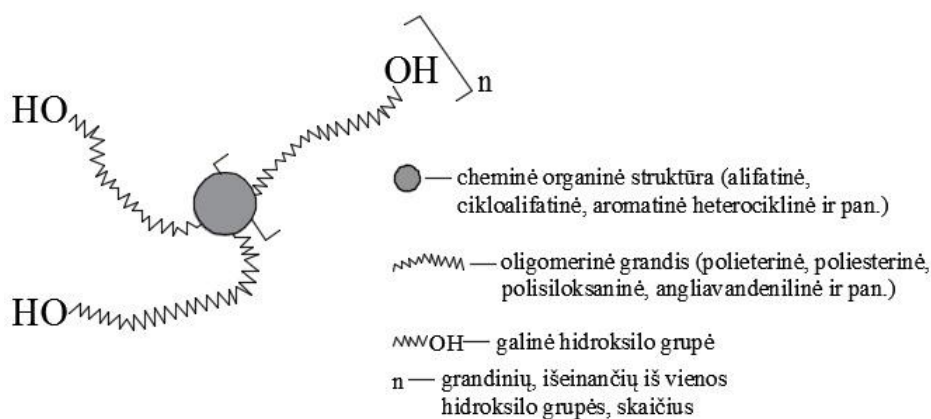
**1.2 pav.** Pasaulinė augalinių aliejų gamyba nuo 2000 metų iki 2015 metų (Statista 2016)  
**Fig. 1.2.** Worldwide production of vegetable oils from 2000 to 2015 (Statista 2016)

Augaliniai aliejai yra trigliceridai – glicerino esteriai, turintys tris ilgagrandines karboksilinių rūgščių molekules, vadinamas riebalų rūgštimis. Šios rūgštys dažniausiai yra nešakotos ir turi lyginį anglies atomų skaičių (tarp 16 ir 20) bei skiriasi įsotinimu dvigubomis jungtimis nuo 0 iki 3 (1.3 pav.). Tam tikrės triglicerido molekulės minėtosios trys riebalų rūgštys nebūtinai bus vienodos, o dėl aliejų įvairovės, tikėtina, juos sudarys kompleksinis skirtingų trigliceridų mišinys. Sočiosioms riebalų rūgštims priklauso palmitino (C16:0) ir stearino (C18:0) rūgštys.



**1.3 pav.** Triglicerido molekulės pavyzdys (Li *et al.* 2015)  
**Fig. 1.3.** An example of triglyceride molecule (Li *et al.* 2015)

Nesočiosioms riebalų rūgštims priklauso oleino (C18:1), linolo (C18:3) ir linoleno (C18:3) rūgštys (pirmasis skaičius nurodo anglies atomų kiekį, antrasis – dvigubų jungčių kiekį). Būtent karboksilinių rūgščių grupės ir nesočiosios C = C dvigubosios jungtys yra vienintelės gamtoje randamos funkcinės grupės. Išimtį sudaro ricinolio rūgštis, kurios ricinos aliejuje yra 87 %. Ši rūgštis jau turi hidroksilo grupių C12 vietoje ir C = C dvigubąją jungtį tarp C9 ir C10 (Madbouly *et al.* 2016). Tai reiškia, kad ricinos aliejus yra vienintelis gamtoje randamas natūralus poliolis, kurio gamybai nebereikalinga cheminė modifikacija. Augalinės kilmės poliolių gamyboje būtina C = C dvigubų jungčių ar esterinių grupių konversija į hidroksilo grupes. Šis procesas nagrinėtas, naudojant įvairius aliejus – palmių (Pawlik, Prociak 2011; Tanaka *et al.* 2008), sojų (Camparella *et al.* 2009; Gu, Sain 2013), rapsų (Rojek, Prociak 2012; Šulcienė *et al.* 2014), ricinų (Mosiewicki *et al.* 2009; Wik *et al.* 2011) ir tokių medžiagų kaip melasa (Hatakeyama *et al.* 2011), kukurūzų ir bulvių krakmolos ar kviečiai (David *et al.* 2009). Iš šių aliejų gautų poliolių cheminė formulė pateikta 1.4 paveiksle.



**1.4 pav.** Cheminė poliolių, skirtų poliuretanams, formulė (Ionescu 2005)

**Fig. 1.4.** Chemical formula of polyols for polyurethane (Ionescu 2005)

Poliolio struktūros, suformuotos skirtingais metodais, turi didelį poveikį poliolio reaktyvumui, o taip pat ir poliuretano putų savybėms. Šiuo metu polioliai iš augalinės kilmės aliejų gali būti gaminami epoksidacijos – oksirano žiedo atidarymo (Zieleniewska *et al.* 2015), ozonolizės – redukcijos (Ionescu *et al.* 2012), hidroformilavimo – redukcijos (Guo *et al.* 2002), transesterifikacijos (Fridrichsone *et al.* 2013), amidizacijos (Kirpluks *et al.* 2013), hidrogenacijos (Sonnensone *et al.* 2013), amidizacijos (Kirpluks *et al.* 2013), hidrogenacijos (Sonnensone *et al.* 2013).

schein, Wendt 2013) ir chemo – fermentiniu (transesterifikacija fermentais) (Šulcienė *et al.* 2014) būdais. Visi augalinės kilmės polioliai, išskyrus tuos, kurie suformuoti ozonolizės metodu, pasižymi „kabančiosiomis“ grandimis, kurios veikia kaip plastifikatoriai ir gali turėti neigiamą poveikį galutinėms gaminio savybėms. Narine *et al.* 2007 tyrė „kabančiųjų“ grandžių polioliuose iš rapsų, ricinos ir sojų aliejų poveikį poliuretano putų savybėms ir nustatė, kad prastesnėmis stipruminėmis savybėmis pasižymėjo poliuretano putos iš sojų ir rapsų aliejų poliolių, kuriuos sudaro ne tik antrinės funkcinės hidroksilų grupės, bet ir ilgesnės „kabančiosios“ grandys, dėl kurių padidėja poliolių iš sojų ir rapsų aliejų terminis stabilumas.

Molekulinė masė, funkcionalumas ir hidroksilų skaičius yra pagrindiniai ir patys svarbiausi poliolio parametrai, lemiantys poliuretano putų savybes, todėl mokslininkai (Zlatanić *et al.* 2004) ištyrė 6 pagrindinių aliejų struktūros poveikį minėtiesiems poliolių iš augalinės kilmės aliejų parametrams (1.1 lentelė).

**1.1 lentelė.** Pagrindinės augalinių aliejų pagrindu pagamintų poliolių savybės (Zlatanić *et al.* 2004)

**Table 1.1.** The main properties of polyols from vegetable oils (Zlatanić *et al.* 2004)

Pradinė medžiaga poliolio gamybai	Poliolio hidroksilų skaičius, mg KOH/g*	Poliolio molekulinė masė, g/mol*	Poliolio funkcionalumas, b. d.*
Rapsų aliejus	173,6	1123	3,30
Vidutinio oleino kiekio saulėgrąžų aliejus	163,5	1191	3,08
Sojų aliejus	179,3	1249	3,47
Sėmenų aliejus	247,8	1274	5,21
Saulėgrąžų aliejus	177,8	1302	3,47
Kukurūzų aliejus	179,0	1180	3,44

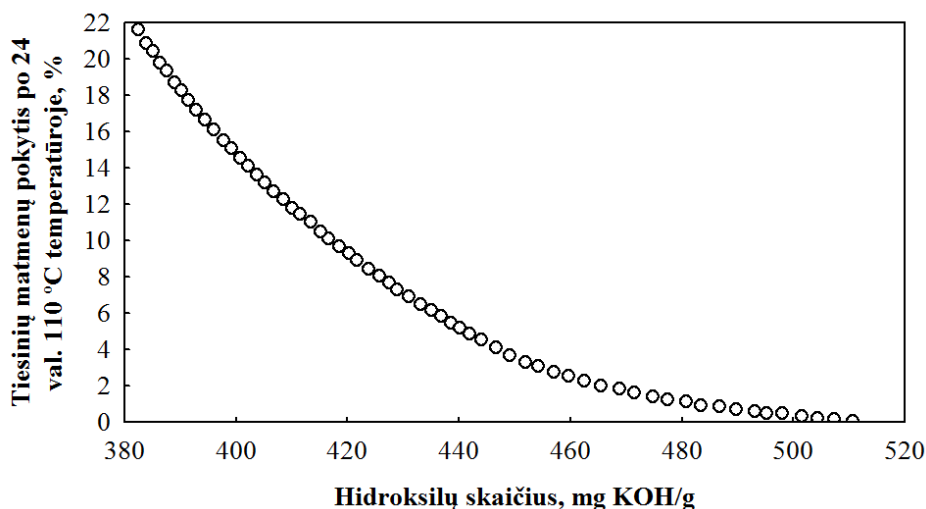
\*) Kitų autorių pagamintų poliolių cheminių savybių skaitinės vertės gali skirtis.

Autoriai Kong *et al.* 2013 ištyrė poliuretano putas, kurių gamyboje naudoti polioliai iš rapsų (hidroksilų skaičius 259 mg KOH/g), saulėgrąžų (hidroksilų skaičius 286 mg KOH/g), kamelinos (Europoje ir vidurinės Azijos dalyje auginamas augalas, hidroksilų skaičius 272 mg KOH/g) ir linų sėmenų (hidroksilų skaičius 292 mg KOH/g) aliejų. Paaiškėjo, kad didesniais tempimo ir gniuždymo stipriais, tamprumo moduliais bei terminiu stabilumu pasižymėjo putos, kurių gamyboje naudoti polioliai turėjo didesnę hidroksilų skaičių. Esant panašiam hidroksilų skaičiui  $\sim 365 \pm 15$  mg KOH/g, tačiau funkcionalumui didėjant nuo 2 iki 5,6, didėja poliolio klampa. To priežastimi yra tarpmolekulinės vandenilio jungties formavimasis, nes, didėjant hidroksilų skaičiui molekulėje, molekulinis paslankumas mažėja. Kuo didesnis poliolio funkcionalumas, tuo didesnis skersines



grandis sukuriančių medžiagų tankis. Tai lemia didesnį poliuretano putų tankį bei gniuždymo stiprį (Xiaobin *et al.* 2008). Tuo tarpu Tu *et al.* 2007 nustatė, kad hidroksilų skaičiaus vertė neturi jokio poveikio šilumos laidumo koeficientui, nes ši parametρά lemia dujų, esančių akutėse, šilumos laidumo koeficientas, akučių dydis, uždarytų akučių procentinis kiekis, akutėse esančių dujų konvekcią, medžiaga, iš kurios suformuota polimerinė matrica, gaminio tankis bei šiluminis spinduliuavimas.

Gera žinoma, kad hidroksilų skaičius lemia skersinių jungčių tankį, todėl pastebėtas akivaizdus poveikis gaminių gniuždymo stipriui. Didėjant hidroksilų skaičiaus vertei nuo 250 mg KOH/g iki 490 mg KOH/g, poliuretano putų gniuždymo stipris padidėjo nuo 80 kPa iki 400 kPa. Taip pat buvo pastebėta, kad poliuretano putas, kuriose naudotas mažą hidroksilų skaičiaus vertę turintis poliolis (<290 mg KOH/g), pasižymėjo didele pradine susitrauktimi bei netinkamu matmenų stabilumu padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis (1.5 pav.).



**1.5 pav.** Poliuretano putų tiesinių matmenų pokyčio priklausomybė nuo poliolio hidroksilų skaičiaus vertės (Tu *et al.* 2007)

**Fig. 1.5.** Dependence of polyurethane foam changes in linear dimensions on polyol hydroxyl value (Tu *et al.* 2007)

Mokslininkai Stirna, Cabulis 2008, naudodami transesterifikacijos metodą, pagamino poliolių iš įvairių aliejų (rapsų, sėmenų, saulėgrąžų ir ricinų) ir ištyrė jų bei izocianato indekso poveikį fizikinėms ir mechaninėms poliizocianurato putų savybėms ir palygino jas su to paties gaminio iš naftos produktų poliolio savybėmis. Rezultatai rodo, kad augalinių aliejų pagrindu gautų galutinių gaminių fizikinės ir mechaninės savybės yra labai panašios į naftos produktų pagrindu

gautų gaminių savybes, t. y. tankis kito nuo  $48,2 \text{ kg/m}^3$  iki  $51,7 \text{ kg/m}^3$ , gniuždymo stipris – nuo 140 kPa iki 190 kPa, tempimo stipris – nuo 220 kPa iki 230 kPa, vandens sugertis visiškai jame panardinus 7 paras – nuo 1,36 % iki 2,82 %. Didėjant izocianato indeksui nuo 150 iki 300, gaminys pasižymėjo ~14 % mažesniu tankiu, tačiau 29 % didesniu gniuždymo stipriu bei 6 kartus didesne vandens sugertimi visiškai jame panardinus 7 paras. Nesureagavusios su poliolio ( $-\text{OH}$ ) grupėmis, izocianato ( $-\text{NCO}$ ) grupės padidina galutinio gaminio hidrofilumą, o tai reiškia, kad poliizocianurato putų gaminiai pasižymi didesne vandens sugertimi, todėl optimaliomis savybėmis pasižymėjo tos putos, kurių sudėties skaičiavimuose naudojamas izocianato indeksas yra  $150\div 200$  ribose.

Autoriai Zhang *et al.* 2014 atkreipė dėmesį, kad augalinės kilmės poliolių naudojimas poliuretano ir poliizocianurato putų gamyboje yra ribotas dėl prastų degumo charakteristikų, todėl pabandė susintetinti poliolių iš ricinų aliejaus ir trifenilo fosfino kaip degumą slopinančią medžiagą. Paaiškėjo, kad galutinio gaminio gniuždymo stipris padidėjo labai nežymiai, t. y. ~10 kPa, esant beveik tam pačiam tankiui, tačiau pagerėjo terminis stabilumas.

Termogravimetrinė analizė parodė, kad anglingosios liekanos  $700^\circ\text{C}$  temperatūroje padidėjo beveik 16 %, o terminis putų su degumą slopinančia medžiaga suirimas yra panašus į putų be degumą slopinančios medžiagos ( $\sim 250^\circ\text{C}$ ). Poliuretano putos iš augalinės kilmės aliejų poliolių pasižymi itin didele pradine susitrauktimi ir prastu matmenų stabilumu padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis, kai vanduo naudojamas kaip dujodaris (Badri *et al.* 2001), todėl mokslininkai Septevani *et al.* 2015 tradicinį polieterinį poliolių bandė iš dalies pakeisti poliesteriniu polioliu iš palmių aliejaus. Gauti rezultatai parodė, kad tradicinį polieterinį poliolių iš naftos produktų 50 % galima pakeisti polioliu iš palmių aliejaus. Tokios poliuretano putos pasižymėjo mažesniu šilumos laidumo koeficientu nei putos iš tradicinio poliolio, t. y. nuo  $0,0266 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  sumažėjo iki  $0,0258 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  praėjus 1 dienai po gamybos, o gniuždymo stipris padidėjo nuo 175 kPa iki 250 kPa. Matmenų stabilumas blogėjo didinant palmių aliejaus poliolio kiekį, tačiau neviršijo leistinųjų nuokrypų, nurodomų gaminio standarte.

Zieleniewska *et al.* 2015 analizavo galimybę tradicinį naftos produktų poliolių pakeisti polioliu iš rapsų aliejaus. Paaiškėjo, kad, didinant ekologiško poliolio kiekį nuo 0 % iki 100 %, esant beveik tam pačiam poliuretano putų tankiui, gniuždymo stipris sumažėjo nuo 760 kPa iki 680 kPa. Atlikti termogravimetrinės analizės tyrimai parodė, kad poliolio iš rapsų aliejaus panaudojimas padidina galutinio gaminio terminį ir lakiųjų junginių išsiskyrimo atsparumus bei ~45 % sumažina vandens sugertį visiškai jame panardinus 24 val.

Tu *et al.* 2007 50 % tradicinio poliolio mėgino pakeisti polioliu iš sojų aliejaus. Rezultatai parodė, kad dauguma sojų aliejaus pagrindu pagamintų poliuretano putų pasižymėjo tokiu pačiu šilumos laidumo koeficientu, kaip poliuretano putos, kurių gamyboje naudotas naftos produktų poliolis, tačiau beveik dvigubai

pablogino gniuždymo stiprį. Tuo tarpu autoriai Zlatanić *et al.* 2015 tradicinį poliolių sėkmingai pakeitė 65 % polioliu iš sojų aliejaus. Gautos poliuretano putos pasižymėjo nuo 92 % iki 98 % atvirapore struktūra, panašiu į kontrolinių putų tankiu, tačiau nuo 26 % iki 68 % mažesniu tempimo stipriu. Naujausi tyrimai (Kurańska, Prociak 2016) parodė, kad, tradicinį poliolių keičiant 70 % polioliu iš rapsų aliejaus, poliuretano putų mišinio reaktyvumas sulėtėjo, tankis sumažėjo nuo  $36 \text{ kg/m}^3$  iki  $33 \text{ kg/m}^3$ , o uždarų akučių kiekis – nuo 95 % iki 87 %, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis.

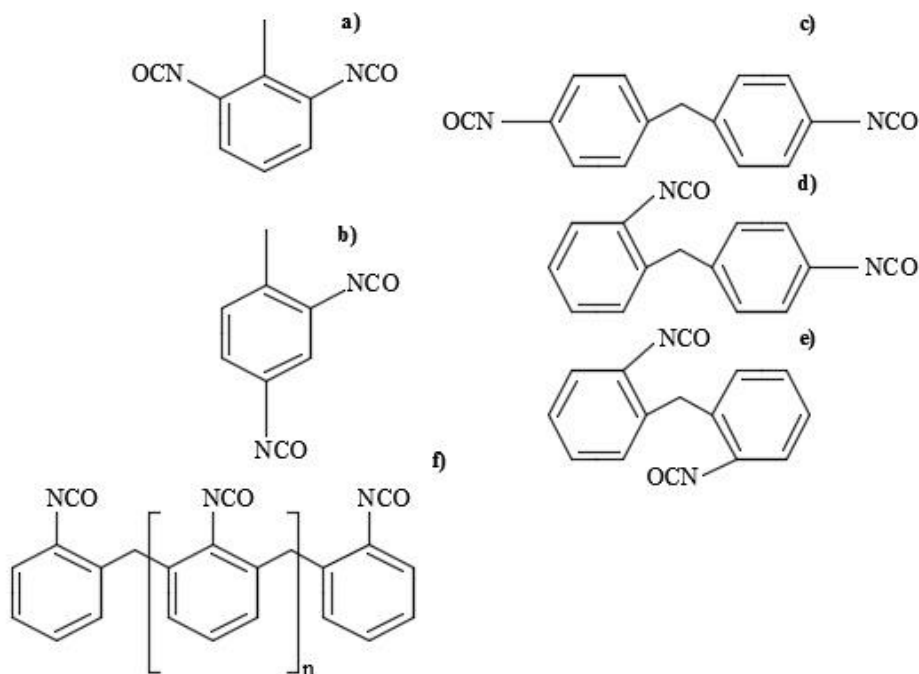
Jungtinėse Amerikos Valstijose citrusinių vaisių pramonė išgauna bioatlieką, kurios sudėtyje yra daug limoneno. Mokslininkai Gupta *et al.* 2015 sugalvojo šią atlieką panaudoti poliolių gamyboje. Skirtingai nei dauguma biopoliolių, limoneno poliolis pasižymėjo pakankamai dideliu hidroksilų skaičiumi –  $452 \text{ mg KOH/g}$ , tačiau labai didelė klampa –  $22 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Poliuretano putų, kuriose panaudota 50 % šio poliolio, mechaninės, terminės ir fizikinės savybės yra panašios į tų poliuretano putų, kuriose panaudotas tradicinis poliolis (Gupta *et al.* 2014).

### **1.3. Poliuretano putų gamyboje naudojami izocianatai ir jų struktūra, poveikis gaminių fizikinėms ir mechaninėms savybėms**

Izocianato pasirinkimas poliuretano putų gamyboje priklauso nuo galutinio gaminių panaudojimo srities. Molekulinė forma, funkcionalumas ir reaktyvumas lemia poliuretano gaminių savybes. Aromatiniai izocianatai, lyginant su alifatiniais, yra reaktyvesni ir ekonomiškesni.

Du pagrindiniai aromatiniai izocianatai, naudojami poliuretano putų gamyboje, yra tolueno diizocianatas (TDI) ir metileno difenilo diizocianatas (MDI). TDI dažniausiai yra 2,4- ir 2,6- (1.6 pav. a ir b) izomerų mišinys. MDI turi tris izomeras: 4,4'-; 2,4'-; 2,2'- (Zain *et al.* 2014) (1.6 pav. c, d ir e). 4,4'- izomeras, kuris yra mažiau lakus nei kiti du likę MDI izomerai, dažniausiai naudojamas standžiųjų poliuretano putų gamyboje. MDI kietintas galutinis poliuretano gaminy, kitaip nei TDI, kuris naudojamas lanksčiųjų poliuretano putų gamyboje, pasižymi didesniu gniuždymo stipriu. Šiuo metu standžiųjų poliuretano putų gamyboje naudojamas izocianatas yra polimerinis MDI (pMDI) (1.6 pav. f). Jis pasižymi maža klampa ir didesniu funkcionalumu.

Izocianato kiekis, reikalingas reakcijai su polioliu ar kitais reaguojančiais komponentais, apskaičiuojamas atsižvelgiant į stochiometrinis ekvivalentus. Teorinis stochiometrinis izocianato kiekis gali būti didinamas arba mažinamas, priklausomai nuo galutinio gaminių panaudojimo srities ir norimų savybių.



**1.6 pav.** Poliuretano putų gamyboje naudojami izocianatai: a) 2,6- TDI; b) 2,4- TDI; c) 4,4'- MDI; d) 2,4'- MDI; e) 2,2'- MDI; f) pMDI

**Fig. 1.6.** Isocyanates used for the production of polyurethane foam: a) 2,6- TDI; b) 2,4- TDI; c) 4,4'- MDI; d) 2,4'- MDI; e) 2,2'- MDI; f) pMDI

Vienas iš svarbiausių parametų sudėties skaičiavime yra izocianato indeksas. Standžiųjų poliuretano putų gamyboje naudojamas 100÷150 indeksas, o poliizocianurato – 150÷300. Izocianato indeksas yra vienas tų parametų, lemiančių pagrindines poliuretano putų savybes, kurio poveikį nagrinėjo nemažai mokslininkų. Autorių Kim, Kim 2008 tyrimai parodė, kad poliuretano putų, išpūstų aplinkai nekenksmingu dujodariu HFC 365mfc, tankis ir šilumos laidumo koeficientas mažėja dėl padidėjusio mišinio slankumo, kuriam poveikį daro nuo 90 iki 130 didėjantis izocianato indeksas, ir papildomo pūtimosi, kurį sukelia CO<sub>2</sub> dujos, atsirandančios dėl kondensacijos reakcijų tarp izocianato grupių. Panašia tendencija pasižymėjo ir gniuždymo stiprio nustatymo rezultatai.

Analogiškus rezultatus gavo autoriai Park *et al.* 2013, kurie tyrė izocianato indekso ir skirtingų, aplinkai nekenksmingų, dujodarių poveikį poliuretano – poliizocianurato putų savybėms. Vandeniui išpūsti gaminiai pasižymėjo nuo 0,0224 W/(m·K) iki 0,0221 W/(m·K), vandens ir ciklopentano mišiniu – nuo

0,0213 W/(m·K) iki 0,0211 W/(m·K) ir ciklopentanu – nuo 0,0201 W/(m·K) iki 0,0195 W/(m·K) mažėjančiu šilumos laidumo koeficientu, kuomet izocianato indeksas kito nuo 150 iki 300. Šių autorių gauti rezultatai parodė, kad poliuretano putų gniuždymo stipris didėja, didėjant izocianato indeksui nuo 150 iki 200, tačiau, naudojant dar didesnę izocianato kiekį, gaunami poliizocianurato gaminiai pasižymi trapumu ir mažesniu tankiu. Termogravimetrinė analizė parodė, kad vandeniu išpūstos poliizocianurato-poliuretano putos yra termiškai stabilesnės nei tos, kurios buvo išpūstos ciklopentanu. Tai aiškinama tuo, kad vandeniu išpūstose putose formuojasi urėja grupės, kurios yra termiškai stabilesnės nei uretano grupės. Autoriai Kurańska, Prociak 2015 nurodė, kad poliizocianurato-poliuretano putų terminis irimas yra sudėtingas procesas ir vyksta tokia tvarka: izocianurato (350 °C) > urėja (250 °C) > uretano (200 °C) > biureto (nuo 135 °C iki 140 °C) > alofanato (nuo 106 °C iki 125 °C).

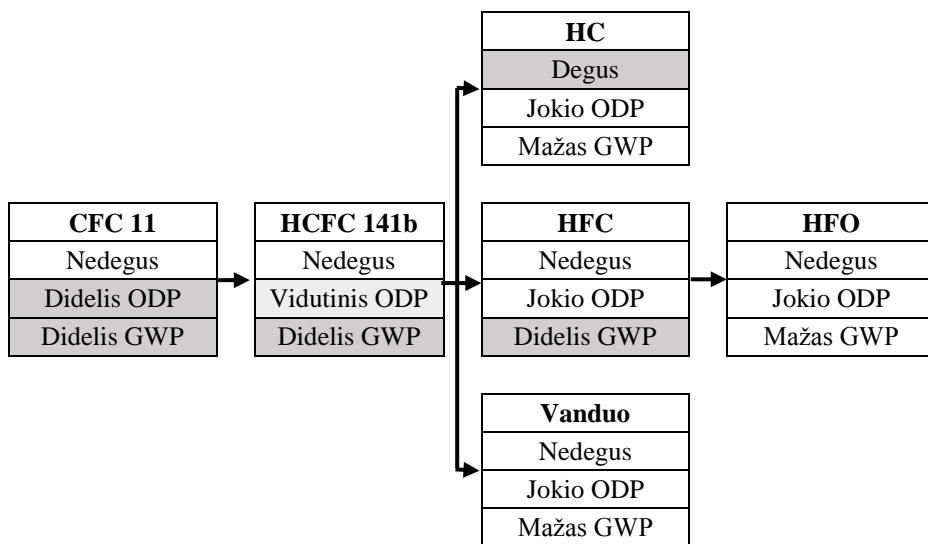
Stirna *et al.* 2006 teigia, kad poliuretano putų gaminiai, kuriuose naudotas izocianato indeksas yra lygus 125, pasižymi termoizoliacinei medžiagai netinkamomis savybėmis, t. y. didele pradine susitrauktimi ir 50 % mažesniu procentiniu uždarų akučių kiekiu. Taip pat pastebėta, kad putos, kuriose izocianato indeksas yra > 250, pasižymi netinkama adhezija kitų paviršių atžvilgiu arba jos nebuvimu bei didele vandens sugertimi, kurios dydį, didėjant izocianato indeksui, lemia nepakankamai didelis izocianato grupių transformacijos laipsnis, todėl nesureagavusios izocianato grupės veikia kaip vandens sugėrikliai, kurie didina galutinio gaminio hidrofiliškumą. Tolimesni tyrimai (Guo *et al.* 2000) parodė, kad gniuždymo stipris proporcingai didėja, didėjant izocianato indeksui nuo 110 iki 130. Šie mokslininkai teigia, kad izocianato perteklius lemia standesnę galutinio gaminio struktūrą dėl visiškos hidroksilų grupių poliolyje reakcijos su izocianatu. Taip pat pastebėta, kad sumažinus izocianato indeksą iki 60, sumažėja galutinio gaminio tankis bei mechaninės savybės (Tu *et al.* 2009).

## 1.4. Tradiciniai dujodariai ir jų alternatyvos

Halogeninti angliavandeniliai yra grupė junginių, susidedančių iš anglies ir bent vieno angliavandenilio (fluorino, chlorino, jodino ar bromino). Pagal 1.7 paveikslą dujodarių pasirinkimas yra įvairus techninių parametrų ir ekonominių rodiklių atžvilgiu. Šios medžiagos pirmą kartą susintetintos 1928 metais ir nuo tada yra naudojamos įvairiose pramonės srityse (lanksčiųjų ir standžių putų gamyboje – kaip šaltnešis, oro vėdinimo sistemose – kaip tirpikliai ar medžiagos, skirtos valymui). Šioms medžiagoms priskiriami anglies fluoridai (CFC), chlorinti ir fluorinti angliavandeniliai (HCFC) ir fluorinti angliavandeniliai (HFC). Kuo didesnis chloro kiekis junginyje, tuo ilgiau jis sąveikaus su ozono molekulėmis.

CFC turi daugiau chloro nei HCFC, todėl ši medžiaga pasižymi didesniu ODP (Bolaji, Huan 2013).

Kita svarbi aplinkosaugos problema – globalinis atšilimas. Kai kurių fluoringtų šiltnamio efektą sukeliančių dujų gyvavimo trukmė atmosferoje gali siekti kelis tūkstančius metų, todėl svarbu įvertinti GWP vertę, kuria visos dujos lyginamos su CO<sub>2</sub> dujomis, kurių GWP yra lygus 1.



**1.7 pav.** Poliuretano putų gamyboje naudojamų dujodarių klasifikaciniai požymiai (Wallington *et al.* 2015)

**Fig. 1.7.** Classification indicators for blowing agents used in the production of polyurethane foam (Wallington *et al.* 2015)

1987 m. buvo pasirašytas Monrealio protokolas dėl daugumos medžiagų, prisidedančių prie ozono sluoksnio ardymo, pakeitimo ir gamybos nutraukimo. Pramonės šalyse, pavyzdžiui, Jungtinėse Amerikos Valstijose, CFC nebenaudojamas jau nuo 1996 m. ir tik neseniai pradėtas drausti besivystančiose šalyse. Tokiuose regionuose, kaip Europos Sąjunga ir Jungtinės Amerikos Valstijos, HCFC 141b yra uždraustas daugiau kaip dešimtmetį. 1.2 lentelėje nurodytos alternatyvių HCFC 141b medžiagai dujodarių savybės. Besivystančiose šalyse 2013 m. sausio 1 d. HCFC 141b naudojimas buvo apribotas ir nuo 2014 m. sausio 1 d. palaipsniui mažinamas, o iki 2030 m. bus visiškai uždraustas.

Šiuo metu nėra tokių dujodarių, kurie visapusiškai galėtų pakeisti HCFC 141b naudojimo paprastumo, savybių bei transportavimo atžvilgiu. Pastarąjį dešimtmetį alternatyvų paieška vyksta visose išsivysčiusiose šalyse. Kijoto protokolas (UN 1998; Anderse *et al.* 2014; Tuckett 2016) numatė HFC emisijos

kontrolę dėl didelio GWP, todėl buvo pradėti kurti dvigubas jungtis turintys halogeninti fluorinti angliavandeniliai olefinų pagrindu (HFO) (Wallington *et al.* 2015). Šis dujodaris pasižymi mažu GWP dėl staigos reakcijos su atmosferoje esančiais OH radikalais (WMO 2011), tačiau tokios medžiagos naudojimas pramonėje bus pradėtas tik po kelerių metų, todėl šiuo metu CO<sub>2</sub> dujos yra pripažintos kaip labiau aplinką tausojantis ir mažiau klimatui kenksmingas cheminis dujodaris (Wada, Fukuda 2009; Lan *et al.* 2014; Sonnenschein, Wendt 2013), nes jo ODP yra lygus vienam, o GWP – labai mažas.

### 1.2 lentelė. Alternatyvių dujodarių savybių lyginimas su HCFC 141b

(Wallington *et al.* 2015)

**Table 1.2.** Comparison of properties of alternative blowing agents and HCFC 141b

(Wallington *et al.* 2015)

Rodiklis	Pentanas	HFC 245fa HFC 365mfc/227ea	Vanduo
Gaminio šilumos laidumo koeficientas*	5–10 % didesnis	5–10 % didesnis	20–40 % didesnis
Gaminio tankis*	5 % mažesnis	Panašus	5–10 % didesnis
Speciali įranga	Reikalinga sprogi- mui atspari įranga	–	–
GWP	11	Nuo 794 iki 3220	1

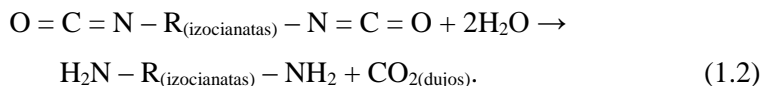
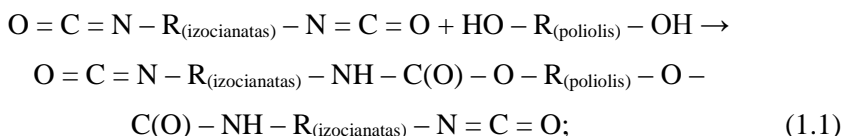
\*) Lyginama su HCFC 141b išpūstų poliuretano putų savybėmis, kuomet dujodario kiekis žaliavų mišinyje yra vienodas.

Kalbant apie poveikį aplinkai, ši medžiaga patenka į atmosferą iškastinio kuro (anglies, gamtinių dujų ir naftos), kietųjų atliekų, medienos ir jos gaminių deginimo metu bei cheminių reakcijų metu (gaminant cementą). Vykstant šiems procesams, išskiriamų CO<sub>2</sub> dujų kiekiai yra milžiniški. Kita vertus, poliuretano gamybos metu išsiskiriančių CO<sub>2</sub> dujų kiekis yra labai mažas ir, lyginant su tradiciniais dujodariais, ODP ir GWP yra nuo kelių iki kelių šimtų kartų mažesnis (Nunez *et al.* 2010), tačiau, šios medžiagos laikymui ir maišymui kartu su poliuretano žaliavomis reikalinga itin sudėtinga įranga (Grolier, Randzio 2012; Kim, Youn 2000; Fieback *et al.* 2011; Dai *et al.* 2013; Log *et al.* 2014). Dėl šios priežasties imta ieškoti kitų, pigesnių ir patrauklesnių alternatyvų. Viena iš jų – vanduo, tačiau galutinis poliuretano gaminyje pasižymi prastesne nei tradiciniais dujodariais išpūstų gaminių paviršiaus kokybe bei adhezija kitų paviršių atžvilgiu, taip pat dideliu tankiu, apie 20–40 % didesniu šilumos laidumo koeficientu ir per didele pradine susitrauktimi bei netinkamu matmenų stabilumu. Kita vertus Thirumal *et al.* 2008 gauti rezultatai rodo, kad, didinant vandens kiekį žaliavų mišinyje, galima gauti mažo tankio poliuretano gaminį. Panaudojus nuo 0 iki 3 dalių pagal mišinio masę (dpm) vandens, tankis sumažėjo nuo 116 kg/m<sup>3</sup> iki 42 kg/m<sup>3</sup>,

akučių skersmuo padidėjo nuo 233  $\mu\text{m}$  iki 488  $\mu\text{m}$ , šilumos laidumo koeficientas – nuo 0,022  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  iki 0,027  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , o vandens sugertis visiškai jame panardinus – nuo 0,6 % iki 6,8 %. Panašiais rezultatais pasižymėjo mokslininkų Seo *et al.* 2003 pagamintos standžiosios poliuretano putos. Tuo tarpu autorių Fan *et al.* 2012 nuo 2,0 dpm, iki 4,0 dpm vandeniu išpūstų poliuretano putų tankis sumažėjo nuo 68  $\text{kg}/\text{m}^3$  iki 39  $\text{kg}/\text{m}^3$ , o šilumos laidumo koeficientas padidėjo nuo 0,0271  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  iki 0,0295  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .

## 1.5. Katalizatoriai ir jų poveikis poliuretano mišinių reakcijos kinetikai

Katalizatoriai naudojami polimero tinklo formavimo (poliolio ir izocianato reakcija – (1.1) formulė) ir išpūtimo (vandens ir izocianato reakcija – (1.2) formulė) reakcijų kontrolei.



Prasidėjus išpūtimo reakcijai (1.2), išsiskiria  $\text{CO}_2$  dujos, kurios išpučia maišymo metu susidariusius oro burbuliukus. Prasidėjus standėjimo reakcijai (1.1), padidėja mišinio klampa, kuri suvaržo putų pūtimąsi.

Plačiausiai naudojami katalizatoriai yra tretiniai aminorai ir organinių metalų junginiai (dažniausiai alavo junginiai). Šių medžiagų veikimo principas pagrįstas trumpalaikių kompleksų tarp katalizatoriaus ir izocianato formavimusi. Tretiniai aminorai gali skatinti tiek pūtimosi, tiek standėjimo reakcijas, tačiau priklauso pūtimąsi skatinančių katalizatorių grupei (Randall, Lee 2010). Organinių metalų junginių katalizatoriai yra reaktyvesni už aminių katalizatorius, todėl naudojami itin mažais kiekiais ir yra priskiriami standėjimą skatinančių katalizatorių grupei.

Poliuretano putų išpūtimo ir standėjimo reakcijų greitis priklauso nuo daugelio faktorių, pavyzdžiui, reakcijos temperatūros, katalizatoriaus tipo bei kiekio (Sipaut *et al.* 2010). Užtikrinus pusiausvyrą tarp minėtųjų reakcijų, gaunami gaminiai pasižymi tolygia struktūra, mažesniu tankiu bei geresnėmis mechaninėmis savybėmis (Singh *et al.* 2007). Campanella *et al.* 2009 tyrė N,N- dimetilbenzilamino poveikį poliuretano putoms. Gauti rezultatai parodė, kad putose, kuriose nebuvo panaudotas katalizatorius, dominavo išpūtimo reakcija. Tai lėmė priešlaikinį



putų suirimą. Taip pat išsiaiškinta, jog struktūroje esančios akutės nežymiai mažėja, didinant katalizatoriaus kiekį, tai leidžia manyti, jog katalizatoriai lemia poliuretano putų pūtimosi kinetiką (Choe *et al.* 2004).

## 1.6. Paviršių aktyvinančios medžiagos. Racionalaus kiekio parinkimas

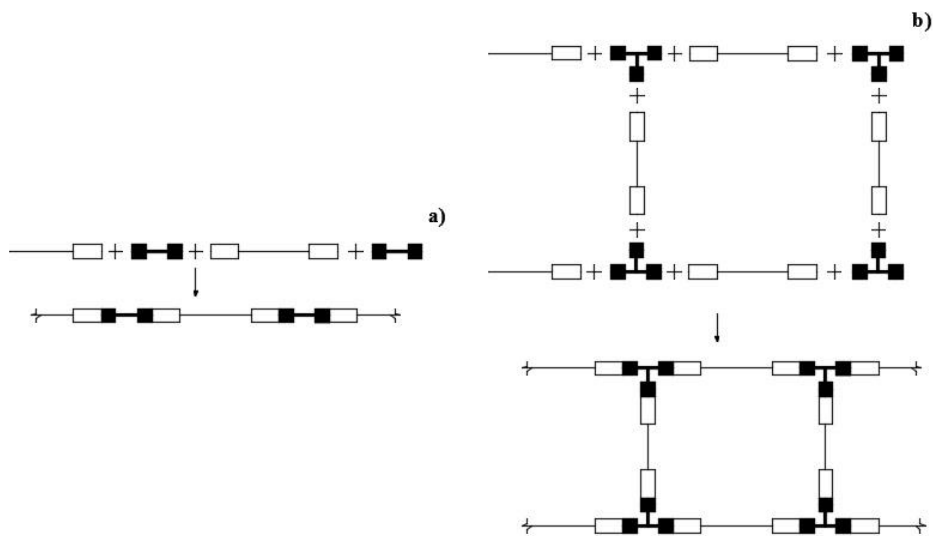
Paviršių aktyvinanti medžiaga (PAM) yra viena iš pagrindinių medžiagų, kontroliuojančių struktūros susidarymą ir akučių dydį poliuretano putų gamyboje. Šios medžiagos sulaiko dujų burbuliukus, susidarančius užuomazgų formavimosi metu, ir apsaugo juos nuo suirimo. Viena iš tokių medžiagų yra silikoninė paviršių aktyvinanti medžiaga – skiepytas kopolimeras iš polisiloksano su polieterio šonine grandimi. Autorių Zhang *et al.* 1999 gauti rezultatai parodė, kad kuo didesnis silikono ir poliesterio kiekių santykis, tuo mažesnis paviršiaus įtempimas, sąlygojantis mažesnėmis akutėmis pasižyminčios struktūros formavimąsi. Taip pat išsiaiškinta, kad, didinant PAM kiekį nuo 0 dpm iki 0,33 dpm, tankis nesikeičia, tačiau struktūra pasižymi taisyklingesnėmis ir perpus mažesnėmis akutėmis, tai lėmė mažesnę šilumos laidumo koeficientą ir didesnius lenkimo, tempimo ir gniuždymo stiprius (Seo *et al.* 2003). Tolimesni tyrimai (Han *et al.* 2009) parodė, kad polisiloksano eterių aktyvumas ir rezultatyvumas priklauso nuo silikono ir poliesterio kiekių santykio, o optimalus PAM kiekis, atsižvelgiant į šilumos laidumo koeficiento vertes, struktūrą bei stiprumines savybes, yra 2,0 dpm (Lim *et al.* 2008) ir didesnis šios medžiagos kiekio naudojimas nėra racionalus.

## 1.7. Poliuretano putų struktūros modifikavimas grandinės plėtikliais

Poliuretano putos yra segmentinis blokinis kopolimeras, todėl jas sudaro kietieji ir minkštieji segmentai (1.8 pav.). Kietieji segmentai gali būti tiek aromatiniai, tiek alifatiniai. Aromatiniai formuojasi naudojant MDI, o alifatiniai H12 MDI. Kuomet šie izocianatai sumaišomi su trumpagrandžiais dioliais, jie tampa kietaisiais segmentais. Kita vertus, minkštieji segmentai gali būti tiek polieteriniai, tiek poliesteriniai, kurie formuojasi izocianatui reaguojant, atitinkamai, su polieteriniu ar poliesteriniu didelės molekulinės masės polioliu.

Siekiant pakeisti poliolius iš naftos produktų, polioliai iš augalinės kilmės aliejų standžiųjų poliuretano putų gamyboje privalo tenkinti tam tikrus reikalavimus, t. y. turėti atitinkamą funkcionalumą ( $>3$ ), molekulinę masę ( $<1200$  g/mol) ir hidroksilų skaičių, kuris svyruoja nuo 350 mg KOH/g iki 600 mg KOH/g

(Pawar *et al.* 2016). Šių poliolio savybių modifikavimui gali būti naudojami difunkciniai, trifunkciniai ar daigiafunkciniai mažos molekulinės masės grandinės plėtikliai.



**1.8 pav.** Grafinė a) grandinės plėtiklių ir b) skersines grandis sudarančių medžiagų reakcijų su minkštaisiais segmentais interpretacija (Li, Ryan 2002): □ – minkštieji segmentai; ■ – kietieji segmentai

**Fig. 1.8.** Graphical interpretation of reactions between a) chain extenders and b) cross – linkers and soft segments (Li, Ryan 2002): □ – soft segments; ■ – hard segments

Difunkcinės medžiagos (1.8 pav. a) formuodamos tiesinę ir ištęstą struktūrą yra vadinamos grandinės plėtikliais. Šios medžiagos yra naudojamos poliuretano mišiniuose gaminių kietėjimo spartinimui. Trifunkciniai ir daigiafunkciniai grandinės plėtikliai (1.8 pav. b) yra medžiagos, kurios formuoja skersinius ryšius ir yra vadinamos skersinius ryšius sudarančiomis medžiagomis, kurios naudojamos galutinio gaminio fizikinių ir mechaninių savybių gerinimui. Autorius Firdaus 2011 poliuretano putų iš sojų aliejaus poliolio savybių modifikavimui naudojo difunkcinį etilenglikolį ir tyrė jo poveikį galutinio gaminio tankiui bei vandens sugerčiai. Tyrimai parodė, kad grandinės plėtiklio panaudojimas lėmė lanksčiųjų arba pusiau standžių poliuretano putų formavimąsi. Didėjant etilenglikolio kiekiui, poliuretano putų tankis didėjo dėl kietųjų segmentų formavimosi galutinio gaminio struktūroje. Tokias pačias tendencijas pastebėjo ir Pratondo *et al.* 2012.

Mokslininkai Li, Ryan 2002 tyrė dietanolamino, etilenglikolio, glicerino bei 2-metilamino etanolio poveikį poliuretano putų struktūrai ir išsiaiškino, kad grandinės plėtikliai, nusėsdami kietuosiuose segmentuose, pakeičia jų struktūrą ir vandens jungimosi tvarką. Tokie pasikeitimai struktūroje sumažina kietuosiuose segmentuose esančių vidinių segmentų sukibimą ir padidina minkštųjų ir kietųjų segmentinių blokų suderinamumą.

Autoriai Tu *et al.* 2007 paruošė 50 poliolių iš augalinės kilmės aliejų ir jais keitė 50 % tradicinį poliolių iš naftos produktų. Jie išsiaiškino, kad galutiniai standžiųjų poliuretano putų gaminiai pasižymėjo prastesnėmis savybėmis nei poliuretano putas iš 100 % naftos produktų poliolio, todėl Tan *et al.* 2011 nusprendė ištirti dietilenglikolio ir glicerino poveikį standžiosioms poliuretano putoms. Nuo 25 % iki 50 % tradicinis poliolis buvo keičiamas sojų aliejaus polioliu, pridedant 6 % pagal masę dietilenglikolio ir 16 % pagal masę glicerino.

Biologiškai skaidžių medžiagų gamybai naudojamas polietilenglikolis yra sudarytas iš minkštųjų segmentų, kurie pasižymi dideliu hidrofiliskumu. Tyrimai (Yang *et al.* 2007) šia tema vyko, norint padidinti poliuretano putų vandens sugertį. Šiam tikslui naudoti algininė rūgštis, polietilenglikolis bei glicerinas. Paaiškėjo, kad vandens sugertis beveik 1,5 karto padidėjo, panaudojus 20 % algininės rūgšties. Šį reiškinį mokslininkai paaiškino tuo, kad šioje medžiagoje yra daug hidrofilinių  $-OH$  ir  $-COO^-$  grupių, tačiau tokių poliolių pagrindu pagamintos poliuretano putos pasižymi mažu stiprumu (Oh *et al.* 2011), todėl šios problemos šalinimui mokslininkai Lee *et al.* 2014 naudojo polietilenglikolį, polilaktinę rūgštį bei gliceriną. Jeigu poliuretano putų gamyboje naudojamas ganėtinai mažas izocianato indeksas arba, jei dujodariu pasirinktas vanduo, poliuretano putos pasižymės pradine susitrauktimi. Mokslininkai Kwon *et al.* 2007 šios problemos šalinimui naudojo gliceriną. Paaiškėjo, kad jis veikia kaip trifunkcinė skersinių ryšių sudaranti medžiaga, kuri padidina kietųjų segmentų kiekį ir neleidžia putoms susitraukti. Mokslininkai Lin *et al.* 1997 lanksčiųjų poliuretano putų savybių modifikavimui panaudojo biomase, t. y. sojų plaušus, sojų baltymų izoliatą ir kukurūzų krakmolą. Grandinių plėtikliais pasirinktos medžiagos pasižymėjo hidroksilų grupėmis, kurios, reaguodamos su izocianatu, formuoja kietąjį arba minkštąjį poliuretano putų karkasą. Buvo pastebėta tankio didėjimo tendencija, tačiau gniuždymo stipris šiuo atveju neturėjo priklausomybės nuo tankio ir mažėjo, didėjant grandinės plėtiklių kiekiams nuo 10 % iki 40 %. Autoriai Rashmi *et al.* 2013 iš kukurūzų susintetino 1,3-propandiolį, kurį panaudojo kaip poliuretano putų grandinės plėtiklį. Ši medžiaga pasižymėjo tokiais pat savybėmis, kaip ir 1,3-propandiolis iš naftos produktų, t. y. maža molekuline mase (76 g/mol) bei funkcionalumu, lygiu 2. Poliuretano putos turėjo vienodą kietųjų segmentų skaičių, panašų terminį stabilumą bei tempimo stiprį. Toliau šis grandinės plėtiklis buvo naudojamas poliuretano putų su mikrokristaline celiulioze kūrimui ir tyrimams

(Głowińska, Datta 2015; Głowińska, Datta 2016). Tęsdami pradėtus tyrimus ekologiškų cheminių medžiagų kūrime, autoriai Datta, Głowińska 2014 iš glicerino susintetino 1,2-propandiolį (propilenglikolį) ir panaudojo jį bei 1,3-propandiolį standžiųjų poliuretano putų gamybai.

Gauti rezultatai parodė, kad šie grandinės plėtikliai modifikuoja gaminių cheminę struktūrą bei savybes, kurios priklauso nuo panaudoto grandinės plėtiklio hidroksilų grupių tipo (pirminės ar antrinės).

## 1.8. Popieriaus gamybos atliekų dumblas

Taršos prevencija popieriaus gamybos pramonėje yra pagrindinė pasaulinė siekiamybė (EC 2013; DW 2008). Vienas iš pagrindinių Europos komisijų ir direktyvų tikslų yra paversti ES šalis „perdirbančia visuomene“ (Arena 2015; Rada *et al.* 2014; DEPC 2006), kuri yra pajėgi sumažinti atliekų kaupimąsi ir panaudoti jas skirtinguose procesuose (Rivera *et al.* 2016).

PGAD yra pagrindinis ir didžiausias šalutinis produktas popieriaus gamybos procese (apie 35 % nuo pagaminamo popieriaus (Frías *et al.* 2015), o jo šalinimas bei naikinimas yra pagrindinė aplinkosaugos problema (Bajpai 2015).

### 1.8.1. Popieriaus gamybos atliekų dumblo susidarymas

Įvairios kietosios atliekos ir dumblas susidaro skirtinguose minkštosios masės ir popieriaus gamybos pramoninių technologinių procesų etapuose. Pagrindinis šių atliekų susidarymo šaltinis yra atliekinio vandens perdirbimas. Kietosios atliekos ir dumblas, susidarantys popieriaus gamyboje, gali būti skirstomi į:

#### 1. Perdirbto popieriaus atliekas.

Perdirbto popieriaus atliekas sudaro priemaišos, t. y. plaušelių sankaupos, sankabėlės ir metalo gabaliukai, smėlis, stiklas, plastikas ir popieriaus užpildo likučiai, klijavimui skirtos medžiagos ir kiti chemikalai. Jos pasižymi santykinai maža drėgme, yra lengvai sausinamos ir dažniausiai deginamos arba laikomos sąvartynuose. Šioms atliekoms taip pat priskiriamos filtrų atliekos, kurios susidaro minkštosios masės filtravimo etape, kuomet šalinamos celiuliozės plaušelių sankaupos, trukdančios gamybą ir bloginančios gaminio kokybę.

#### 2. Rašalo šalinimo atliekas.

Šios atliekos susideda iš trumpų plaušelių ar dalelių, dangai skirtų medžiagų, užpildų, rašalo dalelių (sunkiųjų metalų šaltinis) ir rašalo šalinimui skirtų priedų. Rašalo ir plaušelių atskyrimui naudojamas flotacijos metodas, kai susidariusios putos surenkamos flotacinio įrenginio kameros paviršiuje. Susidariusį rašalo šalinimo dumblą sudaro rašalas, kietosios neorganinių medžiagų dalelės ir trumpi celiuliozės plaušeliai.

### 3. Pirminį dumblą.

Šį dumblą sudaro smulkios dalelės ir užpildai, kurių sudėtis priklauso nuo perdirbamo popieriaus. Pirminį dumblą galima pakartotinai naudoti kartono gamyboje.

### 4. Antrinį dumblą.

Šis dumblas susidaro atliekinio vandens valymo įrenginiuose ir jis gali būti perdirbamas į kartono gaminius arba suspaudžiamas, sausinamas ir deginamas arba sandėliuojamas sąvartynuose. Antrinio dumblo susidaro mažiau nei pirminio, kadangi didžioji dalis sunkiųjų, plaušinių ir neorganinių kietųjų dalelių pašalinama pirminio dumblo valymo metu.

Popieriaus gamybos atliekų dumblas, susidarantis atliekinio vandens valymo įrenginiuose, t.y. antrinis dumblas (PGAD) pasižymi dideliu drėgmės kiekiu (~50 %), organine dalimi (mediena, įvairių ilgių celiuliozės plaušeliai, kurie per trumpi tolimesniam perdirbimui, ligninas ir tam tikrais atvejais organinis rišiklis (~25 %) ir mineraline įkrova, kurią sudaro kalcio karbonatas, kaolinitas, talkas ir sunkieji metalai (~25 %).

Šių atliekų cheminė sudėtis bei fizikinės savybės skiriasi priklausomai nuo gaminamo popieriaus kokybės, atliekinio vandens valymo technologijos bei šviežio vandens sunaudojimo specifikos (Zule *et al.* 2007). Įvairių autorių nustatyta cheminė PGAD sudėtis pateikiama A priede. Šiuo metu PGAD laikomas sąvartynuose, tačiau, didėjant žmonijos poreikiams ir suvartojimui, didėja popieriaus gamybos mastai, o taip pat ir atliekų, kurios intensyviai mažina sąvartynuose vietą, kiekis. Atsižvelgiant į teisės aktus dėl aplinkos taršos, didėjančius mokesčius bei energijos suvartojimą atliekų deginimui, sąvartynai privalo būti naikinami. Todėl intensyviai ieškoma sričių, kuriose šias atliekas būtų galima panaudoti.

Galima pastebėti (A priedas), kad PGAD sudaro silicio, aliuminio ir kalcio oksidai.  $\text{SiO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yra pagrindiniai kaolinito, o  $\text{CaO}$  – kalcio karbonato komponentai. Pastebėta, kad gerai kontroliuojamo degimo metu molingosios medžiagos, esančios PGAD sudėtyje – kaolinitas – gali būti transformuojamos į metakaolinitą. Degtos PGAD atliekos taip pat pasižymi dideliu pucolaniniu aktyvumu, kuris yra apibrėžiamas kaip medžiagos gebėjimas reaguoti su portlanditu, dalyvaujant papildomam vandens kiekiui (García *et al.* 2008), todėl tolimesnės PGAD panaudojimo galimybės buvo tirtos cemento bei keramikos gaminių gamyboje (Lin *et al.* 2012; Martínez *et al.* 2012), taip pat ir žemės ūkyje (Gallardo *et al.* 2010; Gallardo *et al.* 2012), ceolitų sintezėje (Bao *et al.* 2016), sunkiųjų konstrukcijų (Cusidó *et al.* 2015, Haddar *et al.* 2016), vandeniui nelaidžių medžiagų (Wong *et al.* 2015), lengvųjų konstrukcijų (Ferrándiz–Mas *et al.* 2014; Sutcu, Akkurt 2009) bei absorbentų gamyboje (Jin *et al.* 2015).

Autorius Bajpai 2015 pastebėjo, kad termiškai apdorotos PGAD dalelės yra labai poringos. Poringumas (atviros ar uždarnos poros, porų dydis ir forma) turi itin didelį poveikį medžiagų šilumos laidumui, tačiau informacijos apie tiesioginį

PGAD ar jo dalelių panaudojimą polimerinėse termoizoliacinėse medžiagose nėra.

### 1.8.2. Popieriaus gamybos atliekų dumblo komponentų panaudojimo galimybės poliuretano putų gamyboje

Polimerinių medžiagų su užpildais savybės labai priklauso nuo dalelių formos, dydžio ir šių dalelių pasiskirstymo. Yra penkios pagrindinės dalelių formos – sferos, kubo, dribsnio, plokštelės ir plaušo pavidalo. Naudojant plaušus, padidinamas poliuretano putų tempimo stipris, o plokštelių pavidalo dalelės – standumas, kuris labiausiai priklauso nuo dalelių kraštinių santykių (Ahmed 2014).

Mokslininkai Sá e Sant'Anna *et al.* 2008 tyrė vieno iš pagrindinių PGAD komponentų –  $\text{CaCO}_3$  dalelių poveikį lanksčiosioms poliuretano putoms. Gauti rezultatai parodė, kad, didinant 100–250  $\mu\text{m}$  dydžio  $\text{CaCO}_3$  dalelių kiekį nuo 1 % iki 30 % pagal masę, mažėja tolygaus pasiskirstymo geba dėl pernelyg įvairaus dalelių dydžio, dalelės aglomeruojasi dėl netolygaus traukos jėgų pasiskirstymo tarp užpildo ir polimerinės matricos. Taip pat nustatyta, kad per didelis  $\text{CaCO}_3$  kiekis didina histerezę ir pablogina galutinio gaminio kokybę. Autoriai Aggarry *et al.* 2015 lanksčiųjų poliuretano putų gamybai kaip užpildą naudojo frakcionuotas  $\text{CaCO}_3$  daleles (0,06  $\mu\text{m}$ , 0,5  $\mu\text{m}$ , 3,5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$  ir 841  $\mu\text{m}$ ), kurių kiekis kito nuo 5 % iki 40 % pagal medžiagų masę. Nustatyta, kad, didinant užpildo kiekį, tempimo stipris  $\sim 75$  % sumažėjo nepriklausomai nuo dalelių dydžio. Per didelis užpildo kiekis lemia prastą dalelių pasiskirstymą ir aglomeratų formavimąsi, dėl to polimero matricoje atsiranda įtempių koncentracija. Panašią lanksčiųjų poliuretano putų, modifikuotų  $\text{CaCO}_3$  užpildu, tempimo stiprio mažėjimo tendenciją pastebėjo ir autoriai Usman *et al.* 2012. Jie taip pat nustatė, kad optimalus kalcio karbonato kiekis lanksčiosiose poliuretano putose yra 20 % pagal masę, atsižvelgiant į galutinio gaminio mechanines savybes ir pagaminimo kainą, kuri yra 1,2 kartų mažesnė nei poliuretano putų be  $\text{CaCO}_3$  užpildo. Autoriai Latinwo *et al.* 2010 pastebėjo, kad lanksčiosios poliuretano putos be  $\text{CaCO}_3$  užpildo pasižymėjo nevienodu ir didelių akučių struktūra, kurios formavimąsi lėmė homogeniškas užuomazgų susidarymas, kuriam reikalinga didesnė aktyvacijos energija. Naudojant užpildą, dalelės ir polimero matricos sąlyčio vietoje formuojasi dujos, dėl kurių putose susidaro mikroertmės, mažinančios aktyvacijos energiją, reikalingą poliuretano putų akučių formavimui.

Autoriai Zieleniewska *et al.* 2016 pastebėjo, kad kiaušinių lukštuose yra daug  $\text{CaCO}_3$ , ir nusprendė šią medžiagą panaudoti kaip užpildą poliuretano putose. Dalelių dydis kito nuo 0,032 mm iki 2 mm, o gauti gaminiai, užpildyti kiaušinių lukštų dalelėmis nuo 0 % iki 25 % (žingsniu 5 %), pasižymėjo gniuždymo stipriu, mažėjančiu nuo 450 kPa iki 430 kPa, nuo 1,2 % iki 1,5 % didėjančia trumpalaike

vandens sugertimi visiškai jame panardinus bei nekintančiu terminiu (irimo pradžios temperatūra 234 °C, maksimumo temperatūra 386 °C) ir matmenų stabilumais.

Kitas PGAD komponentas – kaolinitas. Mokslininkai Tawfik *et al.* 2013 tyrė kaolinitu modifikuotų polimerinių medžiagų gniuždymo stiprį ir išsiaiškino, kad maksimali jo vertė pasiekama, kuomet kaolinito naudojama 40 % pagal masę. Didesnis šios medžiagos kiekis lėmė mechaninių savybių blogėjimą dėl sumažėjusio skersinių jungčių tankio, atsirandančio dėl per didelio atstumo tarp polimero grandžių ir užpildo dalelių. Panašiais gniuždymo stiprio rezultatais pasižymėjo polimetilmetakrilatas ir poliuretanai, armuoti 0,5  $\mu\text{m}$  dydžio kaolinito dalelėmis (Kausar 2014). Autoriai nustatė, kad, didėjant kaolinito kiekiui nuo 0 % iki 5 %, gniuždymo stipris padidėjo nuo 22,5 MPa iki 36,0 MPa, atitinkamai, kai tankis kito nuo 400  $\text{kg}/\text{m}^3$  iki 1300  $\text{kg}/\text{m}^3$ , o struktūra pasižymėjo mažesnėmis akutėmis ir didesniu akučių tankiu. Tokių tankių medžiagų terminis stabilumas parodė, kad kaolinitas veikia kaip degumą slopinanti ir terminį stabilumą didinanti medžiaga – pradinė irimo temperatūra kito nuo 429 °C iki 504 °C, o maksimumo temperatūra kito nuo 444 °C iki 603 °C, atitinkamai, kai kaolinito kiekis kito nuo 0 % iki 5 %. Atsižvelgiant į minėtųjų mokslininkų tankio ir stiprumo rezultatus, gautos medžiagos gali būti naudojamos konstrukciniuose sprendimuose.

Mokslininkai Galvão *et al.* 2015 nagrinėjo silikatinio stiklo atliekų (dalelių dydis 0,3–100  $\mu\text{m}$ ) panaudojimo statybinėse medžiagose galimybes. Atlikti rentgenografiniai tyrimai parodė, kad šios atliekos cheminė sudėtis labai panaši į PGAD, o šilumos laidumo koeficientas – 0,161 W/(m·K). Gauti rezultatai mokslininkams leido daryti išvadą, jog silikatinio stiklo atliekos gali būti naudojamos termoizoliacinių medžiagų ar jų kompozitų gamyboje. Todėl tolimesni autorių Marhoon 2016 tyrimai atlikti su  $\text{SiO}_2$  mikrodulkėmis. Jie nustatė, kad į polimerinę matricą įvedus nuo 0 % iki 4 %  $\text{SiO}_2$  mikrodulkių, gaunami gaminiai, kurių gniuždymo stipris didėja nuo 380 kPa iki 430 kPa, o tankis – nuo 59,8  $\text{kg}/\text{m}^3$  iki 72,5  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Kai užpildo kiekis sistemoje kinta nuo 6 % iki 10 %, gniuždymo stipris sumažėja nuo 360 kPa iki 270 kPa, o tankis padidėja nuo 74,8  $\text{kg}/\text{m}^3$  iki 82,9  $\text{kg}/\text{m}^3$ . Vandens sugerties tyrimai parodė, kad  $\text{SiO}_2$  mikrodulkės lemia uždaraporės struktūros formavimąsi, todėl, į polimerinę sistemą įvedus nuo 0 % iki 10 %  $\text{SiO}_2$  mikrodulkių, minėtasis parametras sumažėja nuo 1,3 % iki 0,60 %.

## 1.9. Įvairių užpildų poveikis poliuretano putų savybėms

Poliuretano ir poliizocianurato putos pasižymi mažu terminiu stabilumu, dideliu degumu, jautrumu aukštesnėms temperatūroms gaisro metu, o augalinių aliejų poliolių pagrindu pagamintos poliuretano ir poliizocianurato putos – prastesnėmis

nei tradicinių putų mechaninėmis savybėmis (Yan *et al.* 2012; Janik *et al.* 2014). Stiprumas gali būti didinamas, mažinant akučių dydį (Shams *et al.* 2015), o terminis stabilumas ir degumo charakteristikos – naudojant degumą slopinančias medžiagas.

Gera žinoma, kad priešgaisrinis saugumas yra vienas iš pagrindinių reikalavimų, keliamų statybinėms medžiagoms. Šie reikalavimai labiausiai yra susiję su žmonių saugumu. Gaisro atveju žmonių žūtį sukelia ne liepsna, bet dūmai ir toksinės medžiagos, kurių kiekius lemia šilumos išsiskyrimo greitis. Šis parametras yra viena iš svarbiausių gaisrinių savybių. Didelis išskirtos šilumos kiekis pradinėje gaisro fazėje intensyvina degimo procesą ir lemia greitą temperatūros pakilimą gaisro apimtoje patalpoje. Pagrindinių, gaisrą lemiančių, parametrų gerinimui papildomai gali būti naudojamos degumą slopinančios medžiagos. Yra penkios šių medžiagų rūšys: neorganiniai užpildai, organiniai fosforo junginiai, azoto pagrindu gautos medžiagos, halogenintos medžiagos ir medžiagos, veikiančios barjero principu. Organinių fosforo junginių sudėtyje yra fosforo, o halogenintose medžiagose anglis formuoja jungtis su chloru ir bromu. Šios degumą slopinančios medžiagos nėra biologiškai skaidžios ir yra linkusios kauptis gamtoje (Segev *et al.* 2009). Azoto pagrindu gautos medžiagos darbuotojus, dirbančius su šiais chemikalais, veikia kaip alergenai. Neorganinės degumą slopinančios medžiagos yra metalų hidroksidai, pavyzdžiui, aliuminio ar magnio. Daug tyrimų atlikta, norint išsiaiškinti sinergijos efektą tarp neorganinių ir kenksmingų žmogui bei aplinkai degumą slopinančių medžiagų: plėtriojo grafito ir dimetilo metilo fosfonato (Feng, Qian 2014), plėtriojo grafito ir aliuminio hipofosfito (Xu *et al.* 2015), plėtriojo grafito ir trietilo fosfato (Zhang *et al.* 2013) bei polisiloksano ir cinko borato (Yang *et al.* 2013). Halogenintos ir bromintos degumą slopinančios medžiagos yra kenksmingos ir ateityje nebus naudojamos, todėl ieškoma būdų, kaip šias medžiagas pakeisti kitomis, žmogui ir aplinkai nekenksmingomis, degumą slopinančiomis medžiagomis, todėl degumo, terminio stabilumo, stiprumo charakteristikoms bei galutinio gaminio struktūros formavimui pagerinti imta naudoti įvairius organinius ir neorganinius užpildus.

Gera žinoma, kad aerogelis yra priskiriamas labai mažo tankio, kietoms ir labai poringoms medžiagoms, turinčioms didelį paviršiaus plotą (Tang *et al.* 2015), todėl didelis dėmesys pradėtas skirti aerogelių iš metalų oksidų kūrimui, pavyzdžiui, silicio ( $\text{SiO}_2$ ), aliuminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ir titano ( $\text{TiO}_2$ ) (Feinle, Hüsing 2015), taip pat iš anglies (Sun *et al.* 2013), anglies nanovamzdelių (Wimalasiri, Zou 2013), grafeno (Hong *et al.* 2015) ir molio (Huang, Fan 2016). Pastaraisiais metais didelis susidomėjimas skiriamas termoizoliaciniais ir degumui atspariems aerogeliams. Mokslininkai Zhao *et al.* 2015 poliizocianurato putas armavo  $\text{SiO}_2$  aerogeliu, kuris, lyginant su kontrolinėmis putomis, lėmė 34,6 % geresnį riboto deguonies indeksą (LOI), 32,7 % mažesnę šilumos laidumo koeficientą ir 136 % didesnę gniuždymo stiprį, esant 8 % aerogelio. Atlikti tyrimai



parodė, kad tinkamiausi termoizoliaciniai aerogeliai gali būti gaminami iš silicio, o atsparumo degumui ir terminio stabilumo užtikrinimui polimerinėse sistemose tikslingiausia naudoti aerogelius iš metalų oksidų ir molio. Chen *et al.* 2014 pagamino polimerinę medžiagą iš polivinilo acetato (PVA), silicio bei montmorilono ir atliko terminio stabilumo bei degumo bandymus, kurių metu paaiškėjo, kad šilumos išsiskyrimo greitis sumažinamas beveik 70 %, lyginant su kontroliniais PVA gaminiais. Taip pat autoriai Motahari *et al.* 2015 išsiaiškino, kad polimerinių medžiagų, pavyzdžiui, polistireno, polipropileno ir poliamido terminės ir degumo savybės gali būti pagerintos naudojant silicio aerogelių lydalą, kaip degumą slopinančią medžiagą. Atsparumo degumui užtikrinimui poliuretano putose autoriai Xie *et al.* 2017 naudojo aliuminio oksidą. 20 % šio aerogelio sumažino šilumos išsiskyrimo greitį poliuretano putų degimo metu nuo  $349 \text{ kW/m}^2$  iki  $71 \text{ kW/m}^2$ , tačiau padidino šilumos laidumo koeficientą nuo  $0,040 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  iki  $0,054 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ . Kiti autoriai (Savas *et al.* 2017) naudojo huntito ir hidromagnezito mineralus kartu su mikrokapsuliuotu raudonojo fosforu, kurių sistema turėjo labai žymų teigiamą poveikį poliuretano šilumos išsiskyrimo greičiui. 50 % šių medžiagų poliuretano putose (40 %, 43 % ir 45 % huntito ir magnezito mineralų bei 10 %, 7 % ir 5 % mikrokapsuliuoto raudonojo fosforo) sumažino minėtąjį parametą nuo  $668 \text{ kW/m}^2$  iki, atitinkamai  $162 \text{ kW/m}^2$ ,  $155 \text{ kW/m}^2$  ir  $214 \text{ kW/m}^2$ . Taip pat buvo galima pastebėti, kad, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, šių priedų sistema padidina laiko tarpą, reikalingą medžiagai sudegti. Mokslininkai Jiao *et al.* 2015 tirdami sinergijos efektą tarp metalų miltelių ir amonio polifosfato poliuretano putose išsiaiškino, jog nuo 0,6 % iki 3,8 % metalų miltelių ir nuo 16,3 % iki 19,4 % amonio polifosfato sumažina visų gaminių irimo pradžios temperatūrą nuo  $309,2 \text{ }^\circ\text{C}$  iki  $287,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ir suirimo temperatūrą nuo  $440,0 \text{ }^\circ\text{C}$  iki  $340,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Efektyviausia medžiaga terminio stabilumo didinimui ir degumo slopinimui šiuo metu yra plėtrusis grafitas, naudojamas kartu su kitomis degumą slopinančiomis medžiagomis. Autoriai Wang *et al.* 2016 ištyrė, jog pentaeritritolo fosfato ir plėtriojo grafito sinergijos efektas pasireiškia per pastarojo gebą suformuoti iš plėtriojo grafito armuotą anglingąjį sluoksnį, kurio formavimasis sumažina šilumos išsiskyrimo greitį nuo  $323 \text{ kW/m}^2$  iki  $113 \text{ kW/m}^2$ , dūmų išsiskyrimo greitį nuo  $902 \text{ m}^2/\text{m}^2$  iki  $236 \text{ m}^2/\text{m}^2$  ir anglies monoksido kiekį nuo  $0,24 \text{ kg/kg}$  iki  $0,20 \text{ kg/kg}$ .

Didelis grafito ir poliuretano putų sistemos atsparumas ugniai grindžiamas apanglėjusio sluoksnio formavimusi ir degimo metu pasireiškiančios redukcijos reakcijos. Ši reakcija pasireiškia tarp  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , esančio tarp grafito sluoksnių ir paties grafito, kuomet išsiskiria dujos ( $\text{CO}_2$  ir  $\text{SO}_2$ ). Šio proceso metu sumažinamas šilumos ir masės perdavimas, dėl to sulėtėja medžiagos irimas (Modesti, Lorenzetti 2002). Tokiu būdu LOI poliuretano putose padidėja nuo 27 % iki 41 %, tačiau dėl nepakankamo sukibimo su polimerine matrica bei per didelio dalelių

dydžio grafito panaudojimas lemia prastesnes stiprumines savybes (Feng, Qian 2014). Panašiomis stiprumo ir LOI kitimo tendencijomis pasižymėjo autorių Gu-ler *et al.* 2017 gauti rezultatai. Jie naudojo plėtrųjį grafitą kartu su huntito ir hidromagnezito mineralais ir pastebėjo, kad šie du komponentai poliuretano putose rodo žymų sinergijos efektą (kiekis 1:1). Papildomai padaryti tyrimai kūginiu kalorimetru parodė, kad šių dviejų medžiagų panaudojimas įgalina sumažinti šilumos išsiskyrimo greitį daugiau nei perpus, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, tačiau ~139 % sumažina tempimo stiprį.

Autoriai Kurańska *et al.* 2016 tyrė plėtriojo grafito kiekio poveikį standžiųjų poliuretano putų terminėms savybėms ir degumo charakteristikoms ir nustatė, kad, įvedant į polimerinę sistemą nuo 0 % iki 9 % plėtriojo grafito, maksimalus šilumos išsiskyrimo greitis sumažinamas nuo 240 kW/m<sup>2</sup> iki 136 kW/m<sup>2</sup>, pradinė irimo temperatūra – nuo 283 °C iki 280 °C, o suirimo temperatūra padidinama nuo 450,1 °C iki 463,4 °C. Panašius rezultatus gavo ir mokslininkai Xi *et al.* 2015, kuomet suformuotos poliuretano putos su 8 % grafito pasižymėjo nuo 322 kW/m<sup>2</sup> iki 140 kW/m<sup>2</sup> sumažėjusiu maksimaliu šilumos išsiskyrimo greičiu.

Taip pat nustatyta, kad ši medžiaga lemia mažesnę gaminių gniuždymo stiprį, kuris, kintant plėtriojo grafito kiekiui nuo 0 % iki 9 % kito, atitinkamai nuo 160 kPa iki 100 kPa, kai tankis kito nuo 37,5 kg/m<sup>3</sup> iki 41,4 kg/m<sup>3</sup> (Kurańska *et al.* 2017). Tuo tarpu Xi *et al.* 2015 poliuretano putų gaminiai pasižymėjo nuo 200 kPa iki 220 kPa didėjančiu gniuždymo stipriu ir mažu šilumos laidumo koeficientu, kintančiu 0,025–0,021 W/(m·K) ribose, kai tankis kinta nuo 35,2 kg/m<sup>3</sup> iki 50,4 kg/m<sup>3</sup>.

Mokslininkai Zhang *et al.* 2013 pabandė įvesti nuo 0 % iki 30 % plėtriojo grafito į poliuretano putų sistemą ir taip padidinti šių gaminių stiprumo charakteristikas bei terminį stabilumą. Jie nustatė, kad, tankiui kintant nuo 36,8 kg/m<sup>3</sup> iki 37,2 kg/m<sup>3</sup>, galima gauti plėtriuoju grafitu modifikuotas poliuretano putas, pasižyminčias nuo 201 kPa iki 198 kPa mažėjančiu gniuždymo stipriu, nuo 20,1 % iki 24,5 % didėjančiu LOI, nuo 260,0 °C iki 269,4 °C padidėjusia terminio irimo pradžios temperatūra, nuo 463,6 °C iki 467,3 °C padidėjusia suirimo temperatūra, ir esant 30 % plėtriojo grafito, šilumos išsiskyrimo greičiu, lygiu 164,7 kW/m<sup>2</sup>.

Kita medžiaga, naudojama poliuretano stipruminių ir terminių savybių gerinimui, yra anglies nanovamzdeliai. Autoriai Zhang *et al.* 2011 nustatė, kad polistireno tempimo stipris ir tamprumo modulis, naudojant 1 % nanovamzdelių, gali būti padidintas, atitinkamai 35 % ir 25 %, o poliuretano, naudojant 0,3 % nanovamzdelių – atitinkamai 16 % ir 25 % (Yan *et al.* 2012). Nors Kingston *et al.* 2014 nustatė, kad anglies nanovamzdeliai padidina daugumos polimerinių (polipropileno, polietileno, metileno vinilo acetato kopolimero ir epoksidinių dervų) terminį stabilumą, Ciecierska *et al.* 2016 išsiaiškino, kad, kintant nanovamzdelių kiekiui nuo 0,01 % iki 0,1 %, irimo pradžios temperatūra padidinama vos 2 °C nepriklaus-

somai nuo užpildo kiekio. Šie mokslininkai nustatė, kad nanovamzdeliai sumažina akučių dydį, tačiau, tęsdami jau pradėtus tyrimus, Espadas – Escalante *et al.* 2016 išsiaiškino, kad nors anglies nanovamzdeliai veikia kaip užuomazgų susidarymo centrai, šilumos laidumo koeficiento nesumažina, o priešingai – jį padidina nuo 0,026 W/(m·K) iki 0,069 W/(m·K).

## 1.10. Titanatų, silanų ir cirkonatų jungiamosios medžiagos, jų poveikis mišinių klampai ir galutinių gaminių stiprumui

Polimerinės sistemos, užpildytos modifikuotomis mikro- arba nanodalelėmis, daugeliu atvejų pasižymi geresnėmis stipruminėmis ir atsparumo degumui savybėmis (Kango *et al.* 2013), o šių sistemų mišiniai – tinkamomis gamybai reologinėmis savybėmis, tačiau užpildams naudojamos dalelės yra linkusios aglomeruotis bei didinti mišinio klampą, todėl labai svarbu sumažinti dalelių paviršiuje esančią laisvąją energiją.

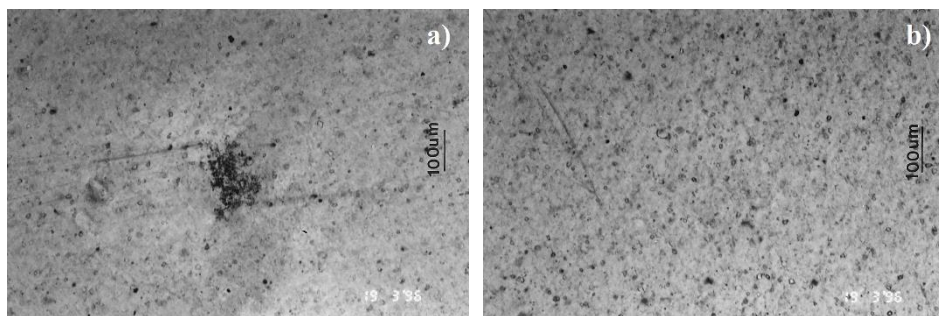
Vienas iš būdų išvengti dalelių aglomeracijos – mechaniškai skaldyti aglomeratus, naudojant šlyties jėgą, pavyzdžiui, ultragarsą (Sabzi *et al.* 2009). Tačiau šis būdas nėra tinkamas dėl ribotos neorganinio užpildo ir polimerinės matricos sąveikos, lyginant su sąveika tarp pačių dalelių. Todėl šiam tikslui gali būti naudojamos cheminės medžiagos, pavyzdžiui, titanatų, silanų, fosfatų arba cirkonatų jungiamosios medžiagos. Tai difunkcinės molekulės, gebančios chemiškai sujungti polimerinę matricą su užpildo paviršiumi, suformuodamos tarp jų molekulinę jungtį.

Tam pačiam tikslui taip pat gali būti naudojamas izocianatas. Mokslininkai Sabzi *et al.* 2009 analizavo silanų poveikį poliuretano dangoms, armuotoms TiO<sub>2</sub> nanodalelėmis. Dalelėmis, kurių paviršius buvo modifikuotas, armuoti galutiniai gaminiai pasižymėjo mažesne klampa ir 3 kartus didesniu tempimo stipriu. Panašius rezultatus gavo ir autoriai Hsiang *et al.* 2005, kurie Co<sub>2</sub>Z ferito miltelius modifikavo titanatais. Tolimesni tyrimai parodė, kad silanais padengtos ZnO (Ma *et al.* 2005), Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Shen *et al.* 2006) ir talko (Wah *et al.* 2000) dalelės lemia tolygesnį pasiskirstymą mišinyje (1.9 pav.).

Tien, Wei 2002 pastebėjo, kad poliuretano putų gamyboje naudojamos nemodifikuotos mikro- ir nanodalelės padidina terminį stabilumą. Tai vyksta dėl to, kad paviršiuje esančios hidroksilų grupės reaguoja su kietaisiais matricos segmentais ir formuoja vandenilinę jungtį, o autoriai Sabzi *et al.* 2009 ir Tham *et al.* 2011 teigia, kad silanais bei titanatais modifikuotos dalelės dar labiau padidina galutinių gaminių terminį stabilumą. Autoriai Han *et al.* 2008 ištyrė ultragarso poveikį

poliuretano putų ir silanais dengtų ir nedengtų organiškai modifikuoto filosilikato gaminių gniuždymo stipriui ir šilumos laidumo koeficientui.

Paaikškėjo, kad dalelių paskirstymo mišinyje gerinimui didžiausią poveikį turi dalelių modifikavimas, o ne ultragarso naudojimas. Poliuretano putų su silanais dengtomis dalelėmis šilumos laidumo koeficientas sumažėjo ~6,5 %, o gniuždymo stipris padidėjo ~1 %.



**1.9 pav.** Dalelių pasiskirstymas talko ir polipropileno sistemoje: a) be titanato jungiamosios medžiagos; b) su 1 % pagal užpildo masę titanato jungiamąja medžiaga (Wah *et al.* 2000)

**Fig. 1.9.** Distribution of particles in talc and polypropylene system: a) without titanate coupling agent; b) with 1 wt. % of titanate coupling agent (Wah *et al.* 2000)

Autoriai Tham *et al.* 2011 teigia, kad gaminių su titanatais modifikuotomis dalelėmis tempimo stipriui didelį poveikį turi paviršių modifikuojančiosios medžiagos kiekis bei struktūra. Šiuo atveju tempimo stipris padidėjo 19 %, kai titanato jungiamosios medžiagos panaudota 2 % nuo užpildo masės.

Autoriai Tayfun *et al.* 2015 analizavo galimybę augalinės kilmės pluoštų padengimui panaudoti vieną iš poliuretano komponentų – izocianatą. Gerai žinoma, kad augalinės kilmės užpilduose yra ne celiuliozinių priemonių, t. y. hemiceliuliozės, pektinų, ligninų, vašku bei dalis amorfinės celiuliozės, kurie daro neigiamą poveikį paviršiaus sudrėkimui ir adhezijai, todėl būtinas tokių užpildų paviršiaus apdirbimas natrio hidroksidu.

Šio proceso metu iš užpildų pašalinami minėti komponentai, padidinamas paviršiaus šiurkštumas ir hidrofobiškumas (Venkateshwaran *et al.* 2013). Natrio hidroksidu apdirbti ir izocianatu padengti augalinės kilmės pluoštai panaudoti poliuretano sistemose. Gauti rezultatai parodė, kad gaminių tempimo stipris padidėjo ~17 %, o ilgalaikė vandens sugertis visiškai jame panardinus sumažėjo nuo 7 % iki 5 %. Tai reiškia, kad šios medžiagos pagerina tarpfazinį sukibimą tarp polimerinės matricos ir užpildo.

## 1.11. Pirmojo skyriaus išvados ir disertacijos uždavinių formulavimas

Atlikta literatūros analizė parodė, kad:

1. Mažus hidroksilų (<290 mg KOH/g) ir funkcinių grupių (<3) skaičius turinčio poliolio panaudojimas vandeniu išpūstose poliuretano putų sistemose lemia didelius gaminių tiesinių matmenų pokyčius.
2. 70 % tradicinio poliolio iš naftos produktų, naudojamo poliuretano putų gamyboje, gali būti keičiamas biopolioliu iš augalinės kilmės aliejų.
3. CO<sub>2</sub> dujų globalinio atšilimo potencialas yra nuo kelių iki kelių šimtų kartų mažesnis nei tradicinių dujų, todėl šios dujos yra tinkamiausia alternatyva, kuri pasižymi pagrindiniu trūkumu – dideliais gaminių tiesinių matmenų pokyčiais dėl per daug intensyvios CO<sub>2</sub> dujų difuzijos.
4. Poliuretano putų iš biopoliolių fizikinių ir mechaninių savybių užtikrinimui ir gerinimui naudojama iki 20 % daugiafunkčių organinių junginių iš naftos produktų, tačiau duomenų apie augalinės kilmės junginių panaudojimą nėra.
5. Popieriaus gamybos atliekų dumbblas yra poringas, tačiau jo panaudojimo galimybės termoizoliacinių poliuretano putų gamyboje nėra tirtas.
6. Nuo 1 % iki 3 % titanato jungiamosios medžiagos užtikrina tinkamą mišinių klampą, iki 20 % padidina polimerinių medžiagų tempimo ir gniuždymo stiprius bei ~2 % sumažina vandens sugertį.

Užsibrėžtam darbo tikslui pasiekti reikia spręsti šiuos uždavinius:

1. Ištirti vandens poveikį poliuretano putų pradinei susitraukčiai, matmenų stabilumui padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis bei tankiui.
2. Ištirti propilenglikolio iš rapsų glicerino ir rapsų glicerino poveikį standžiųjų poliuretano putų fizikinėms ir mechaninėms savybėms.
3. Ištirti titanato jungiamąją medžiagą padengtų popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių poveikį propilenglikoliu modifikuotų poliuretano putų reakcijos kinetikai, fizikinėms, mechaninėms ir cheminėms savybėms.

4. Pateikti rekomendacijas ribiniams propilenglikolio iš rapsų glicerino ir termiškai bei chemiškai apdorotų popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekiams pagal būsimų gaminių gamybos pobūdį, atsižvelgiant į modifikuotą mišinių reologiją bei fizikines gaminių savybes.

---

## Naudotos medžiagos ir poliuretano putų tyrimų metodai

Skyriuje aprašomos standžiosioms poliuretano putoms naudotos medžiagos, popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių padengimo titanato jungiamąja medžiaga technologija, standžiųjų poliuretano putų su skirtingais vandens kiekiais, grandinės plėtikliais ir popieriaus gamybos atliekų dumblu modifikuotų poliuretano putų bandinių gamybos technologijos bei savybių tyrimo metodikos.

Skyriaus tematika paskelbti 4 autorės straipsniai (Kairytė, Vėjelis 2015), (Kairytė *et al.* 2016), (Kairytė *et al.* 2017a), (Kairytė *et al.* 2017b).

### 2.1. Tyrimams naudotos medžiagos

Standžiųjų poliuretano putų tyrimams naudotas poliesterinis poliolis, susintetintas chemo – fermentiniu būdu iš rapsų aliejaus, naudojant fermentą Novozym 435 (UAB IMD technologies, Lietuva). Poliolis pasižymi 2.1 lentelėje pateiktomis, standžiųjų poliuretano putų gamybai svarbiomis, savybėmis.

Siekiant nemažinti atsinaujinančios dalies galutiniuose gaminiuose kiekio, papildomai naudojant daugiafunkčius poliolių iš naftos produktų, popieriaus ga-

mybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų tyrimuose nuspęsta naudoti nuo 75 dpm iki 90 dpm poliolio iš rapsų aliejaus ir 2.1.2 poskyryje nurodytą kiekį ekologiško grandinės plėtiklio.

**2.1 lentelė.** Poliolio iš rapsų aliejaus fizikinės ir cheminės savybės

**Table 2.1.** Physical and chemical properties of polyol from rapeseed oil

Parametras	Vertė
Hidroksilų skaičius, mg KOH/g	323
Funkcinių grupių skaičius (funkcionalumas), b. d.	2,7
Tankis, kg/m <sup>3</sup>	961
Atsinaujinančios dalies medžiagoje kiekis, %	100
Dinaminė klampa 25 °C temperatūroje, mPa·s	328
Rūgščių skaičius, mg KOH/g	~1
Drėgmės kiekis, %	0,25
Fizinė būklė	Skystis

Vandeniui išpūstų standžiųjų poliuretano putų pradinės susitraukties mažinimo ir matmenų stabilumo padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis užtikrinimo efektyvumo tyrimams naudoti du grandinės plėtikliai – propilenglikolis iš rapsų glicerino (RPG) (ADM Industrials, Vokietija) ir rapsų glicerinas (RGL) (H Plus Limited, Anglija). Pagrindinės fizikinės ir cheminės savybės, reikalingos tyrimams ir sudėties apskaičiavimui, pateiktos 2.2 lentelėje.

**2.2 lentelė.** Grandinės plėtiklių fizikinės ir cheminės savybės

**Table 2.2.** Physical and chemical properties of chain extenders

Parametras	Grandinės plėtiklis	
	RPG	RGL
Hidroksilų skaičius, mg KOH/g	1474	1800
Molekulinė masė, g/mol	76,1	92,1
Funkcionalumas, b. d.	2	3
Tankis, kg/m <sup>3</sup>	1035	1261
Dinaminė klampa 25 °C temperatūroje, mPa·s	302	534
Rūgščių skaičius, mg KOH/g	~2	~2
Drėgmės kiekis, %	0,13	<0,5
Atsinaujinančios dalies medžiagoje kiekis, %	97	97

Tyrimams pasirinktas grandinės plėtiklio tipas – RPG, kurio poliolio mišinyje naudota 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm.



Standžiųjų poliuretano putų struktūros formavimui ekologiška alternatyva tradiciniams dujodariams pasirinktas distiliuotas vanduo, kurio reakcijos su izocianatu metu išsiskiria  $\text{CO}_2$  dujos.

Standžiųjų poliuretano putų kietinimui naudotas 4,4'-difenilmetano diizocianatas (toliau tekste izocianatas) Lupranat M20S (BASF, Vokietija), kurio vidutinis funkcionalumas 2,7 ir reaguojančių grupių ( $-\text{NCO}$ ) kiekis 31,5 %. Izocianato indeksas – 125.

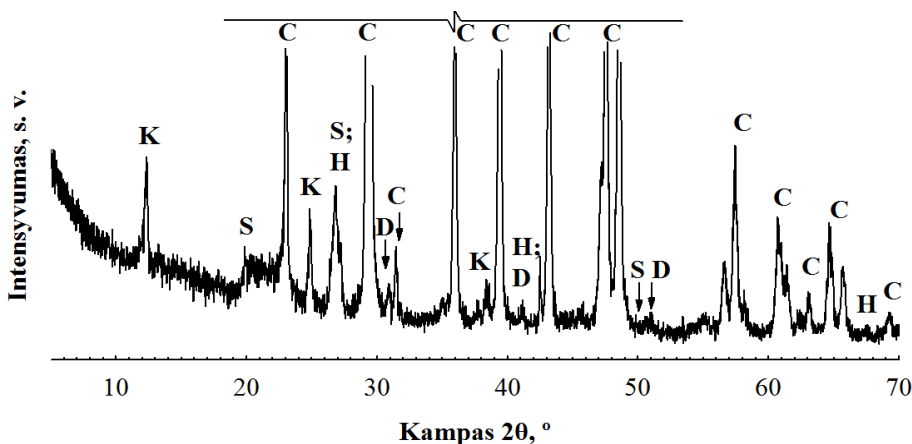
Popieriaus gamybos atliekų dumblas yra (AB Grigeo Grigiškės, Lietuva) maišytos higieninio ir pakavimo popierių, korinių užpildų, gofruotų kartonų ir pakuočių gamybos atliekos, susidaranti atliekinio vandens valymo įrenginiuose. Pradinis šių atliekų drėgnis – 39 %. Atliktos kiekybinė ir kokybinė (2.3 lentelė ir 2.1 paveikslas) analizės parodė, kad didžiąją dalį termiškai apdorotų PGAD dalelių (toliau PGAD dalelės) sudaro  $\text{CaCO}_3$ .

**2.3 lentelė.** Kiekybinė popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių cheminė sudėtis

**Table 2.3.** Quantitative chemical composition of paper production waste sludge particles

Masės, %				
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
5,8–6,0	4,6–4,8	48,5–49,5	0,4–0,5	0,5–0,6
Masės, %				
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Kiti*
0,03–0,04	0,14–0,15	0,17–0,20	0,05–0,06	13,9–18,7

\*Cl, MnO, NiO, CuO, ZnO, Br,  $\text{Rb}_2\text{O}$ , SrO, BaO,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

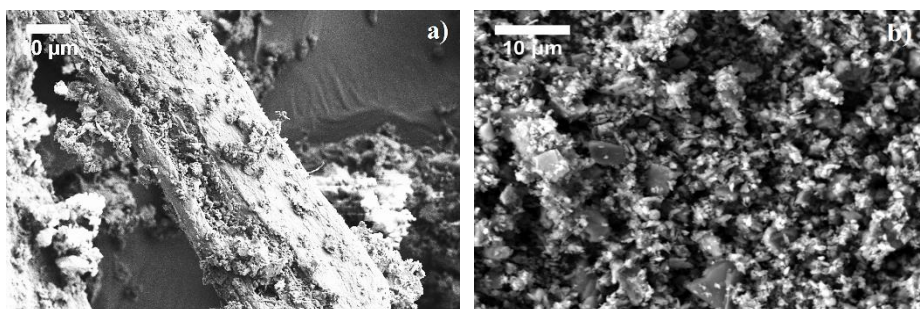


**2.1 pav.** Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių rentgenograma: K – kaolinitas; H – haloisitas; S – silicio dioksidas; C – kalcio karbonatas; D – dolomitas

**Fig. 2.1.** X-ray curve of paper production waste sludge particles: K – kaolinite; H – halloysite; S – silica; C – calcium carbonate; D – dolomite

Kitos smailės rentgenogramoje nurodo kaolinito, haloisito, silicio dioksido ir dolomito buvimą. Paaiškėjus, kad PGAD dalelių sudėtyje yra anglies, nustatytas organinės dalies kiekis, kuris svyruoja nuo 21,1 % iki 24,3 %.

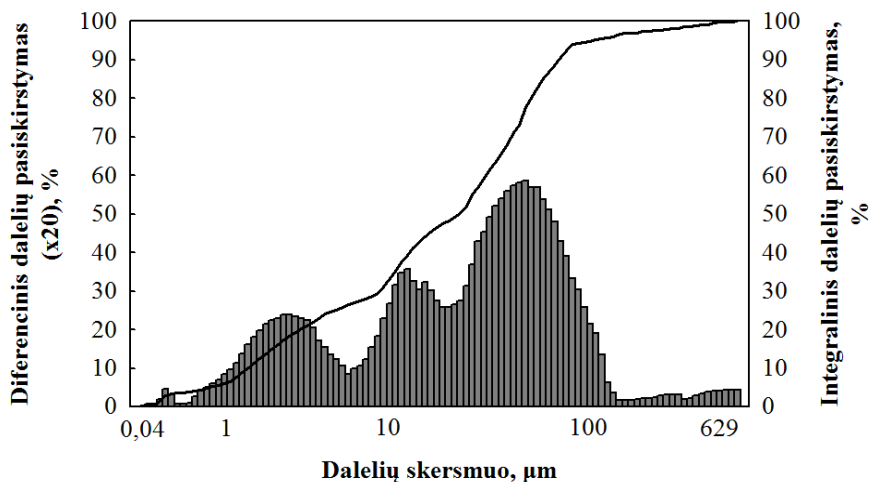
Organinės ir neorganinės PGAD dalelių dalių nuotraukos skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu pateiktos 2.2 a ir b paveiksluose.



**2.2.** Popieriaus gamybos dumblo dalelės: a) celiuliozės plaušelis (didinimas  $\times 2000$ ); b) neorganinės dalelės po organinės dalies išdegimo (didinimas  $\times 2000$ )

**Fig. 2.2.** Paper production waste sludge particles: a) cellulose fiber (magnification  $\times 2000$ ); b) inorganic particles after burning out of organic matter (magnification  $\times 2000$ )

Galima pastebėti, kad organinę PGAD dalelių dalį sudaro mediena bei trumpi celiuliozės plaušeliai. Dalelių pasiskirstymas pagal dydį pateiktas 2.3 paveiksle.



**2.3 pav.** Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių pasiskirstymas pagal dydį

**Fig. 2.3.** Size distribution of paper production waste sludge particles

Nustatyta, kad PGAD dalelių dydis kinta nuo 0,4  $\mu\text{m}$  iki 629  $\mu\text{m}$ . 90 % šių atliekų sudarė 1–100  $\mu\text{m}$  dydžio dalelės. Norint kokybiškai įvertinti PGAD dalelių poveikį standžiosioms RPG modifikuotoms poliuretano putoms, svarbu žinoti pagrindines šių dalelių fizikines savybes (2.4 lentelė).

**2.4 lentelė.** Pagrindinės popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių fizikinės ir mechaninės savybės

**Table 2.4.** The main physical and mechanical properties of paper production waste sludge particles

Šilumos laidumo koeficientas, W/(m·K)	Piltinis tankis, g/cm <sup>3</sup>	Paviršiaus plotas, cm <sup>2</sup> /g	Drėgmės kiekis, %
0,084±0,00150	0,48±0,0440	7110±20,2	1,5±0,162

Adhezijos tarp PGAD dalelių ir polimerinės matricos gerinimui naudota tris(3,6-diaza) heksanolato titanato jungiamoji medžiaga TCA – K44 (Capatue Chemicals, Kinija), kurios molekulinė formulė  $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{TiN}_6$ . Pagrindinės TCA – K44 savybės pateiktos 2.5 lentelėje.

**2.5 lentelė.** Pagrindinės titanato jungiamosios medžiagos savybės

**Table 2.5.** The main properties of titanate coupling agent

Fizinė forma	Virimo temperatūra, °C	Tirpumas	Dinaminė klampa, mPa·s	Tankis g/cm <sup>3</sup>
Geltonai rudas skystis	>200	Izopropilo alkoholyje, mineraliniame alyvujeje ir toluene	5000	1,105

Literatūros apžvalga parodė, kad efektyviausias tempimo ir gniuždymo stiprių, ilgalaikės vandens sugerties bei pralaidumo vandens garui atžvilgiu titanato jungiamosios medžiagos kiekis yra 1 % pagal užpildo masę.

Poliuretano putų formavimui naudota polieteriu modifikuota polisiloksano paviršių aktyvinanti medžiaga Tegostab B 1048 (Evonik, Vokietija). Paviršiaus įtempimų mažinimui ir tolygios aktyviosios struktūros formavimui bei stabilizavimui naudotas 2,0 dpm kiekis pasirinktas remiantis gamintojo rekomendacijomis (nuo 1,0 dpm iki 2,5 dpm) ir atlikta literatūros analize.

Standžiųjų poliuretano putų pagrindinių reakcijų būdingųjų laikų kontrolavimui naudoti išpūtimo ir standėjimo katalizatoriai, atitinkamai N,N-dimetiletanolaminas Lupragen N101 (BASF, Vokietija), kurio molekulinė formulė

$C_4H_{11}NO$ , ir 1,2-dimetilimidazolas Lupragen DMI (BASF, Vokietija), kurio molekulinė formulė  $C_5H_8N_2$ .

Vandens ir grandinės plėtiklių poveikio standžiųjų poliuretano putų fizikinių ir mechaninių savybių tyrimams naudotas išpūtimo katalizatoriaus kiekis 0,9 dpm, o standėjimo – 1,2 dpm. RPG bei PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų tyrimams katalizatorių kiekiai perskaičiuoti.

Išpūtimo katalizatoriaus kiekio parinkimas (1,2 dpm) kontrolinėms RPG modifikuotoms poliuretano putoms paremtas laiku, reikalingu komponentų išmaišymui ir supylimui į formas 25÷30 s laiko intervale. Standėjimo katalizatoriaus kiekis (1,8 dpm) parinktas pagal būdingąjį standėjimo pradžios laiką 55÷135 s laiko intervale neišpurškiamoms poliuretano putoms. Abiejų katalizatorių kiekiai parinkti priartėjimo būdu (2.6 lentelė). Paryškintos 2.6 lentelėje skaitinės vertės nurodo tinkamus katalizatorių kiekius standžiųjų poliuretano putų gamybai.

**2.6 lentelė.** Pagrindiniai standžiųjų poliuretano putų reakcijų būdingieji laikai  
**Table 2.6.** The main characteristic times of rigid polyurethane foam reactions

Tyrimų stadija	Katalizatoriaus kiekis, dpm		Tirštėjimo laikas, s	Standėjimo laikas, s
	Lupragen N101	Lupragen DMI		
Vandens ir grandinės plėtiklio tipo bei kiekio parinkimas	0,9	1,2	37	102
RPG ir PGAD dalelių poveikis	1,2	1,5	27	67
	1,2	1,8	25	64
	1,5	1,5	25	67

Titanato jungiamosios medžiagos tirpinimui naudotas 99,5 % izopropilo alkoholis (CVB Albert Carl, Vokietija), kurio virimo temperatūra 82,6 °C.

## 2.2. Popieriaus gamybos atliekų dumblo ir poliuretano putų paruošimas tyrimams

### Popieriaus gamybos atliekų dumblo paruošimas ir dalelių padengimas titanato jungiamąja medžiaga

Perteklinės drėgmės šalinimui PGAD 24 val. džiovintas 70±5 °C temperatūros sąlygomis ventiliuojamoje džiovintimo spintoje. Išdžiovintas akmens pavidalo PGAD buvo skaldomas, malamas ir sijojamas per 0,63 mm dydžio sieta. 2 g (1 %

pagal užpildo masę) TCA – K44 titanato jungiamosios medžiagos ištirpinta 200 ml izopropilo alkoholyje. Gautas tirpalas buvo pilamas ant buitiniu maišytuvu maišomų 200 g PGAD dalelių. Tolygiam titanato jungiamosios medžiagos paskirstymui mišinys maišytas papildomai 30 min. Gautas mišinys 48 val.  $100 \pm 5$  °C temperatūroje džiovintas ventiliuojamoje džiovinimo spintoje ir 24 val. išlaikytas laboratorinėmis sąlygomis.

## Standžiųjų poliuretano putų formavimas

Siekiant parinkti tinkamą vandens kiekį, grandinės plėtiklio kiekį bei tipą tirtos sudėtys, kuriose naudotas vandens kiekis, dpm: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 ir RPG bei RGL, kiekis, dpm: 5; 10; 15; 20; 25 (2.7 ir 2.8 lentelė).

Poliuretano putų su skirtingais vandens kiekiais formavimui poliolis iš rapsų aliejaus, katalizatoriai ir paviršių aktyvinanti medžiaga 1 min. maišyti buitiniu maišytuvu 1800 aps./min. greičiu. Gautas mišinys buvo padalintas į dešimt lygių dalių, kurių kiekviena padalinta dar į tris lygias dalis, į kurias supiltas nurodytas kiekis vandens. Galutinis medžiagų mišinys vadinamas komponentu A. Viską 1 min. maišius, supiltas atitinkamas izocianato (komponento B) kiekis, reikalingas sureaguoti visoms poliolio, grandinės plėtiklių ir vandens –OH grupėms, ir kuris apskaičiuojamas pagal (2.1)–(2.3) formules:

$$E_{MDI} = \frac{4200}{\%NCO}; \quad (2.1)$$

$$E_{P,RPG,RGL} = \frac{56100}{n_{OH}}; \quad (2.2)$$

$$m_{MDI} = \left( \frac{I_{MDI}}{100} \right) \cdot E_{MDI} \cdot \left( \frac{m_P}{E_P} + \frac{m_{RPG,RGL}}{E_{RPG,RGL}} + \frac{m_{H_2O}}{E_{H_2O}} \right), \quad (2.3)$$

čia  $E_{MDI}$  – izocianato ekvivalentinė masė, g/mol;  $\%NCO$  – izocianato reaguojančių grupių procentinis kiekis, %; 56100 – KOH molekulinė masė, mg/mol; 4200 – izocianato molekulinė masė, mg/mol;  $E_{P,RPG,RGL}$  – poliolio, RPG ar RGL ekvivalentinė masė, g/mol;  $n_{OH}$  – poliolio, RPG ar RGL hidroksilų skaičius, mg/KOH g;  $m_{MDI}$  – izocianato kiekis, dpm;  $I_{MDI}$  – numatytasis izocianato indeksas, b. d.;  $m_{P,RPG,RGL}$  – poliolio, RPG ar RGL kiekis, dpm;  $m_{H_2O}$  – vandens kiekis, dpm;  $E_{H_2O}$  – vandens ekvivalentinė masė, g/mol.

Poliuretano putų su skirtingais grandinės plėtiklių kiekiais formavimui buvo paruošta dvylika (6 su RPG ir 6 su RGL) talpų, į kurias buvo pilami 2.8 lentelėje nurodyti komponento A kiekiai.

**2.7 lentelė.** Standžiųjų poliuretano putų mišinių su skirtingais vandens kiekiais sudėtis  
**Table 2.7.** Composition of rigid polyurethane foam mixtures with different amounts of water

Medžiaga	Kiekis, dpm
Komponentas A	
Poliolis	100
Distiliuotas vanduo <sup>a</sup>	1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0
Lupragen N101	1,2
Lupragen DMI	1,8
Tegostab B 1048	2,0
Komponentas B	
Izocianatas	Indeksas <sup>b</sup> 125

<sup>a</sup> Skirtingas vandens kiekis buvo įvertintas izocianato kiekio skaičiavimuose;

<sup>b</sup> Izocianato indeksas yra ekvivalentinio ir teorinio izocianato kiekių santykis, padaugintas iš 100.

**2.8 lentelė.** Standžiųjų poliuretano putų mišinių su skirtingais grandinės plėtiklių kiekiais sudėtis

**Table 2.8.** Composition of rigid polyurethane foam mixtures with different amounts of chain extenders

Medžiaga	Kiekis, dpm					
Komponentas A, dpm						
Poliolis	100	95	90	85	80	75
RPG ir RGL kiekis <sup>a</sup>	0	5	10	15	20	25
Distiliuotas vanduo	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Lupragen N101	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Lupragen DMI	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Tegostab B 1048	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Komponentas B, dpm						
Izocianatas	Indeksas 125					
Perskaičiuotas vandens kiekis RPG sudėtimis <sup>b</sup>	2,75	2,76	2,76	2,77	2,77	2,78
Perskaičiuotas vandens kiekis RGL sudėtimis <sup>b</sup>	2,75	2,74	2,73	2,71	2,70	2,69

<sup>a</sup> RPG ir RGL hidroksilų skaičiai buvo įvertinti izocianato kiekio skaičiavimuose;

<sup>b</sup> Bendras drėgmės kiekis, esantis poliolyje, RPG ir RGL, buvo perskaičiuotas distiliuoto vandens kiekiui, reikalingam bandinių išpūtimui.

Kiekvienas iš gautų mišinių padalintas dar į tris dalis, į kurias buvo pilamas perskaičiuotas kiekis vandens ir atitinkamas kiekis komponento B. Mišiniai buvo

maišomi 10 s ir pilami į 400×400×100 mm dydžio formą, kurioje jie nevaržomai pūtėsi 23±2 °C temperatūroje. Prieš bandymus bandiniai 24 val. išlaikyti 23±5 °C temperatūros ir 50±5 % santykinės oro drėgmės aplinkoje.

## Propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų formavimas

Pagal vandens ir grandinės plėtiklių kiekio poveikį kontrolinių poliuretano putų fizikinėms ir mechaninėms savybėms (3.1 ir 3.2 poskyriai) modifikuotų poliuretano putų tyrimams pasirinkti PGAD dalelių ir kitų žaliavų kiekiai pateikiami 2.9 lentelėje.

**2.9 lentelė.** Propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų sudėtis

**Table 2.9.** Composition of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

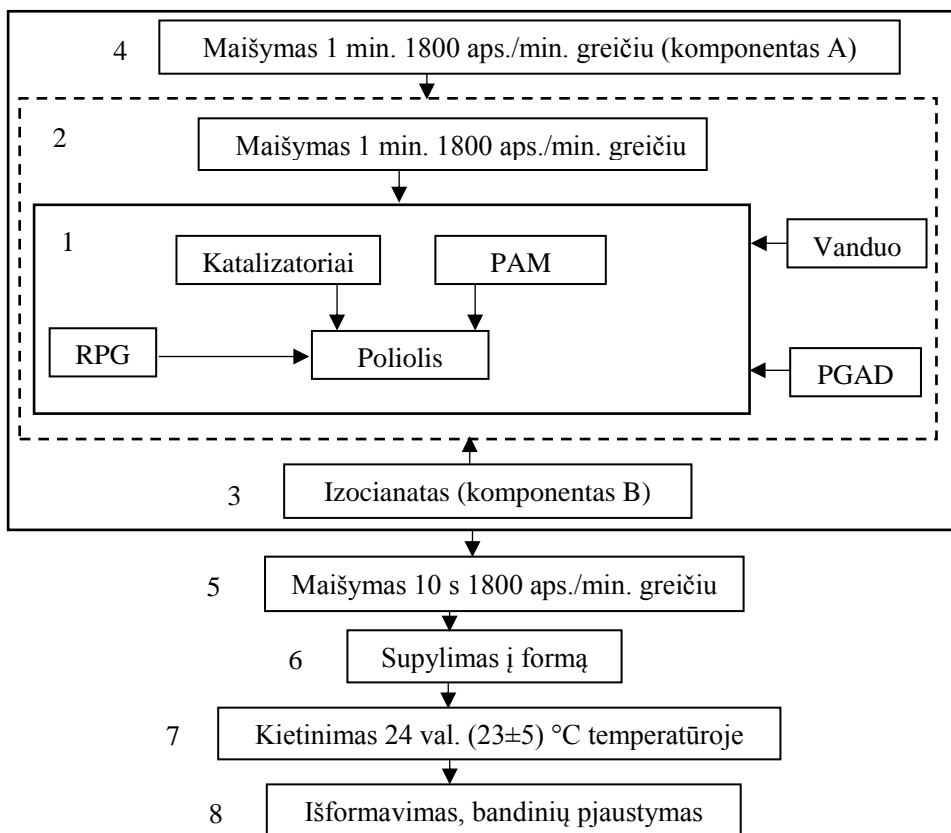
Medžiaga	Kiekis, dpm				
Komponentas A					
Poliolis	90; 85; 80	90; 85; 80	90; 85; 80	90; 85; 80	90; 85; 80
RPG	10; 15; 20	10; 15; 20	10; 15; 20	10; 15; 20	10; 15; 20
Distiliuotas vanduo	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Lupragen N101	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Lupragen DMI	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Tegostab B 1048	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
PGAD dalelės, %	0	5	10	15	20
Komponentas B					
Izocianatas	Indeksas 125				
Perskaičiuotas vandens kiekis <sup>a</sup>	2,76; 2,77; 2,77	2,54; 2,53; 2,53	2,32; 2,30; 2,28	2,10; 2,07; 2,04	1,88; 1,84; 1,79

<sup>a</sup> Bendras drėgmės kiekis, esantis poliolyje, PGAD dalelėse ir RPG, buvo perskaičiuotas distiliuoto vandens kiekiui, reikalingam bandinių išpūtimui.

Technologinė bandinių gamybos schema pateikiama 2.4 paveiksle. Skirtingų sudėčių mišiniai buvo ruošiami skirtingose 3 l talpose, kuriose RPG buvo maišomas su polioliu, katalizatoriais bei paviršių aktyvinančia medžiaga buitiniu maišytuvu 1 min. 1800 aps./min. greičiu.

Gauti mišiniai padalinti į 5 lygias dalis kiekvienai sudėčiai. Į kiekvieną iš šių dalių pripiltas perskaičiuotas kiekis vandens ir įmaišytas reikiamas termiškai ir chemiškai apdorotų PGAD dalelių kiekis. Gautas komponentas A 1 min. permaišytas 1800 aps./min. greičiu ir į jį supiltas reikiamas kiekis komponento B. Gautas mišinys buvo maišomas 10 s ir supilamas į 400×400×100 mm dydžio formą, kurioje jam leista pūstis 23±2 °C temperatūroje. Gauti gaminiai išlaikyti 24 val., išformuoti ir supjaustyti į nurodomo dydžio bandinius (2.3.3 poskyris).

Gaminio paviršius prieš pjaustant bandinius buvo nupjaunamas. Bandiniai prieš bandymus 24 val. buvo išlaikomi 23±5 °C temperatūros ir 50±5 % santykinės oro drėgmės sąlygomis. Visi bandymai atlikti 23±5 °C temperatūros ir 50±5 % santykinės oro drėgmės sąlygomis.



**2.4 pav.** Propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų bandinių gamybos technologinė schema

**Fig. 2.4.** Technological scheme of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam specimens



## **2.3. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių, poliuretano mišinių ir modifikuotų poliuretano putų tyrimų metodai**

### **2.3.1. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių savybių tyrimų metodai**

Titanato jungiamąją medžiagą dengtų ir nedengtų PGAD dalelių struktūros tyrimai atlikti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu JEOL JSM – 7600F, kurio skiriamoji geba – 1,5 nm, didinimo geba – nuo 25 iki 1 000 000 kartų. Tyrimų metu naudota 10 kV įtampa, dengtų ir nedengtų dalelių didinimas –  $\times 5000$ . Atstumas iki bandomojo paviršiaus – 11,1 mm. Bendro dalelių organinės ir neorganinės dalių vaizdo didinimas –  $\times 2000$ . Atstumas iki bandomojo paviršiaus – 11,3 mm. Prieš atliekant tyrimą, dalelės buvo dengiamos plonu aukso sluoksniu vakuumo aplinkoje, garinant aukso elektrodą prietaisu QUORUM Q150R ES. Dalelių padengimo titanato jungiamąją medžiagą efektyvumo tikrinimui papildomai prie skenuojančiojo elektroninio mikroskopo naudotas energijos bangų difrakcijos spektrometras X – Max. Nustatyta lokali cheminė sudėtis pagal elektroninio mikroskopo elektronų spindulio sužadintus būdinguosius rentgeno spindulių spektrus.

Bandomųjų dalelių organinės dalies procentinio kiekio nustatymas atliktas pagal standarto LST EN 13820 reikalavimus,  $105 \pm 5$  °C temperatūroje išlaikant džiovinimo spintoje SNOL 120/300, kurios matavimo ribos  $50 \div 300$  °C, po tris kiekvienos imties bandinius iki pastovios masės ir  $500 \pm 10$  °C temperatūroje išdegant ventiliuojamoje elektros krosnyje SNOL 4/900, kurios matavimo ribos  $50 \div 900$  °C, tikslumas 10 °C. Organinės dalies struktūros tyrimai atlikti skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Helios NanoLab 650, kurio skiriamoji geba – 0,8 nm, didinimo geba – nuo 50 iki 1 000 000 kartų. Tyrimų metu naudota 1 kV įtampa, didinimas –  $\times 2000$ , atstumas iki bandomojo paviršiaus – 3 mm. Prieš atliekant tyrimą, dalelės buvo dengiamos plonu anglies sluoksniu vakuumo aplinkoje.

PGAD dalelių kokybinės fazinės sudėties analizei atlikti naudotas rentgeno spindulių difraktometras D8 Advance su 2,4 kW rentgeno spindulių vamzdžiu ir Cu anodu. Difrakcijos kampo  $2\theta$  intervalas kito nuo 5 ° iki 80 °, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °. Bandymams naudota įtampa – 40 kV, srovė – 40 mA.

Tiriamosios medžiagos kiekybinė analizė atlikta, naudojant rentgeno fluorescencinės spektroskopijos metodą įrenginiu Axios mAX su 4 kW rentgeno spindulių vamzdžiu ir Rh anodu. Bandymams dalelės buvo suspaustos į 37 mm skersmens tabletes.

PGAD dalelių granulimetrinės sudėties nustatymui naudotas lazerinis granulimetras Cilas 1090 LD. Bandymo metu vanduo naudotas kaip dispersinė

terpė. Dalelių dydis matuotas intervale nuo 0,01  $\mu\text{m}$  iki 500  $\mu\text{m}$ . Dalelių, kurių dydis nuo 500  $\mu\text{m}$  iki 629  $\mu\text{m}$ , kiekis nustatytas 500  $\mu\text{m}$  ir 630  $\mu\text{m}$  dydžio sietais.

Dalelių drėgnis nustatytas analizatoriumi A&D MX – 50 su 400 W kaitinimo ir 0,001 g tikslumo svėrimo sistemomis. Bandinių drėgnis nustatytas 0,01 % tikslumu. Kaitinimo metu naudoti penki 10 g bandiniai.

Dalelių savitasis paviršius nustatytas Bleino įrenginiu pagal LST EN 196-6 standarto reikalavimus. Vidutinė visų rezultatų vertė gauta išbandžius penkis bandinius.

PGAD dalelių piltinio tankio nustatymui naudota standartinė piltinio tankio nustatymo metodika, pateikta LST EN 1097-3, kuomet iš ne didesnio kaip 5 cm aukščio į žinomos masės indą samteliu pilamos PGAD dalelės. Perteklius nubraukiamas metaline liniuote, indas pasveriamas 0,01 g tikslumu. Vidutinei rezultatų vertei gauti atlikti 5 bandymai.

Šilumos laidumo koeficientas nustatytas pagal LST EN 12667 standarto reikalavimus šilumos srauto matuokliu FOX 304, bandymams naudojant 300×300×50 mm dydžio formą, pagamintą iš lanksčiųjų poliuretano putų. Dalelių šilumos laidumo koeficientas nustatytas vidutinėje 10 °C temperatūroje, skirtumas tarp apatinės ir viršutinės plokščių – 20 °C. Rezultatų patikimumui užtikrinti išbandyti trys bandiniai.

### 2.3.2. Formavimo mišinių savybių tyrimų metodai

Bendrasis poliolio ir RPG arba RGL mišinių funkcionalumas  $F_M$  apskaičiuotas pagal (2.4) formulę:

$$F_M = \frac{F_P \cdot k_P + F_{RPG,RGL} \cdot k_{RPG,RGL}}{k_P + k_{RPG,RGL}}, \quad (2.4)$$

čia  $k_{P,RPG,RGL}$  – poliolio ir grandinės plėtiklių, kurių funkcionalumas atitinkamai  $F_P$ ,  $F_{RPG,RGL}$ , moliai, mol.

Bendroji poliolio ir RPG arba RGL mišinių molekulinė masė  $M_M$  apskaičiuota pagal (2.5) formulę:

$$M_M = \frac{M_P \cdot k_P + M_{RPG,RGL} \cdot k_{RPG,RGL}}{k_P + k_{RPG,RGL}}, \quad (2.5)$$

čia  $k_{P,RPG,RGL}$  – poliolio ir grandinės plėtiklių, kurių molekulinė masė atitinkamai  $M_P$ ,  $M_{RPG,RGL}$ , moliai, mol.

Poliolio ir RPG arba RGL mišinių bendrasis hidroksilų skaičius  $n_{OH(M)}$  apskaičiuotas pagal (2.6) formulę:

$$n_{OH(M)} = \frac{F_M \cdot 56100}{M_M}, \quad (2.6)$$

čia  $n_{OH(M)}$  – poliolio ir RPG arba RGL mišinio hidroksilų skaičius, mg KOH/g; 56100 – kalio hidroksido ekvivalentinė masė, mg/1,0 g;  $M_M$  – bendroji poliolio ir RPG arba RGL mišinio molekulinė masė, g/mol;  $F_M$  – bendrasis poliolio ir RPG arba RGL mišinio funkcionalumas.

Standžiųjų poliuretano putų išpūtimo ir standėjimo reakcijų pusiausvyros užtikrinimui nustatyti tirštėjimo, standėjimo, nelipnumo pradžios laikai bei bandinių aukštis pagal tarptautinį standartą ASTM D7487, naudojant plastikinio puodelio bandymo metodą (2.5 pav.). Tirštėjimo pradžios laikas nustatytas mechaniniu laikmačiu burbuliukų formavimosi pradžios momentu, kuomet pasikeičia mišinio spalva. Standėjimo laikas – stikline lazdele smaigstant besipučiantį formavimo mišinį tol, kol fiksuojamos tąsios polimero gijos.



**2.5 pav.** Standžiųjų poliuretano putų pūtimosi procesas, naudojant standartinį puodelio metodą

**Fig. 2.5.** Foaming process of rigid polyurethane foam using standard cup test method

Nelipnumo laikas – liečiant putų paviršių tol, kol putos visiškai nebelimpa prie stiklinės lazdelės. Galutinio aukščio nustatymui gauti bandiniai buvo matuojami metaline 1 mm tikslumo liniuote nuo bandinių apačios iki aukščiausio putų paviršiaus taško. Būdingųjų reakcijos laikų bei bandinių aukščio nustatymui suformuota po 3 kiekvienos imties bandinius.

Standžiųjų poliuretano putų, modifikuotų grandinės plėtikliais, formavimo mišinių su izocianatu reakcijos temperatūra nustatyta prietaisu Pico TC – 08 su K tipo termopora, kurios tikslumas 0,01 °C.

Titanato jungiamąją medžiaga padengtų PGAD dalelių kiekio poveikio formavimo mišinių dinaminei klampai nustatymui naudotas viskozimetras SV – 10, kurio tikslumas 0,01 mPa·s ir matavimo geba iki 1200 mPa·s. Parametro vidutinė vertė nustatyta išbandžius po 3 kiekvienos imties bandinius.

### 2.3.3. Nemodifikuotų ir propilenglikoliu bei popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų tyrimų metodai

Bandinių ilgis ir plotis nustatyti pagal LST EN 12085, tankis – pagal LST EN 1602 standartų reikalavimus dešimčiai (vandens ir grandinės plėtiklių poveikio tyrimams) ir aštuoniems (RPG ir PGAD dalelių poveikio tyrimams) kiekvienos imties bandinių, kurių dydis  $50 \times 50 \times 50$  mm.

Šilumos laidumo koeficientas nustatytas, remiantis LST EN 12667 standarto reikalavimais vieno bandinio simetrinės konfigūracijos horizontalaus tipo šilumos srauto matuoklio įrenginiu FOX 304 su aktyvia bandinių kraštų apsauga, esant šilumos srauto kryptčiai iš apačios į viršų. Įrenginio matavimo ribos – nuo  $0,01 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$  iki  $0,50 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ , matavimų tikslumas – 1 %. Bandinių, kurių dydis  $300 \times 300 \times 50$  mm, šilumos laidumo koeficientas nustatytas vidutinėje  $10^\circ \text{C}$  temperatūroje, skirtumas tarp apatinės ir viršutinės plokščių bandymų metu buvo  $20^\circ \text{C}$ . Rezultatų patikimumo užtikrinimui išbandyta po tris kiekvienos imties bandinius.

Bandinių, kurių standartinis dydis, atsižvelgiant į gaminių storį, ( $50 \times 50 \times d$ , kai  $d \leq 50$  mm) mm, gniuždymo ir tempimo stipriai nustatyti atitinkamai pagal standartų LST EN 826 ir LST EN 1607 reikalavimus įrenginiu H10KS Hounsfield, fiksuojant įtempių ir deformacijos kreives programine įranga QMat Professional. Bandinių apkrovimo kryptis gniuždymo metu buvo statmenai putų pūtimosi kryptčiai. Prieš tempimo bandymą bandiniai buvo klijuojami prie  $100 \times 50$  mm dydžio metalinių plokštelių epoksidiniais klijais ir išlaikomi 24 val.  $23 \pm 5^\circ \text{C}$  temperatūros ir  $50 \pm 5\%$  santykinės oro drėgmės aplinkoje. Vidutinei gniuždymo ir tempimo stiprių vertei gauti išbandyta po tris (grandinės plėtiklių poveikio gniuždymo stipriui tyrimams) ir aštuonis (RPG ir PGAD dalelių poveikio gniuždymo ir tempimo stipriams tyrimams) kiekvienos imties bandinių.

Siekiant išsiaiškinti grandinės plėtiklių ir PGAD dalelių poveikį gaminių drėgminėms savybėms, gaminių ilgalaikę vandens sugertis visiškai jame panardinus nustatyta bandiniams, kurių dydis  $50 \times 50 \times 50$  mm, pagal LST EN 12087 2A metodą po 28 parų, kuomet ištrauktas iš vandens bandinys  $10 \pm 0,5$  min buvo drenotas  $45^\circ$  kampu ir pasvertas  $0,01$  g tikslumu.  $100 \times 100 \times 50$  mm dydžio poliuretano putų bandinių pralaidumas vandens garui nustatytas pagal LST EN 12086 standarto reikalavimus. Bandinių ir plastikinių lėkštelių su druska sąranka buvo išlaikoma  $23 \pm 1^\circ \text{C}$  temperatūros ir  $50 \pm 2\%$  drėgmės oro aplinkoje. Sąrankoje buvo palaikoma  $95 \pm 2\%$  drėgmė, naudojant kalio nitrato tirpalą.

Pradinė susitrauktis buvo vertinama  $400 \times 400 \times 50$  mm dydžio gaminiams po 0,5 val. ir 1 dienos po gamybos, skaičiuojant pokyčius ilgio, pločio ir storio kryptimis pagal (2.7) formulę:

$$\Delta \varepsilon = \frac{b_1 - b_2}{b_1} \cdot 100, \quad (2.7)$$

čia  $\Delta \varepsilon$  – pradinė gaminio susitrauktis ilgio, pločio ir storio kryptimis, %;  $b_1$  – gaminio ilgis, plotis ir storis po 0,5 val. po gamybos, mm;  $b_2$  – gaminio ilgis, plotis ir storis po 1 dienos po gamybos, mm. Vidutinės pradinės susitraukties įvertinimui išbandyta po tris kiekvienos imties gaminius.

Papildomam gaminių patvarumo įvertinimui standžiosioms poliuretano putoms atliktas matmenų stabilumo padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis bandymas pagal LST EN 1604 numatytą metodiką. Bandiniai  $70 \pm 2$  °C temperatūroje ir  $90 \pm 5$  % santykinėje drėgmėje 48 val. buvo išlaikomi klimatinėje kameroje Feutron 3522/51, kurios temperatūros matavimo ribos  $-30 \div 100$  °C ir tikslumas 0,2 °C, drėgnio matavimo ribos  $10 \div 100$  % ir tikslumas 5 %. Kiekvienai imčiai išbandyta po tris  $100 \times 100 \times 50$  mm dydžio bandinius.

Poliuretano putų kietųjų ir minkštųjų segmentų procentiniai kiekiai apskaičiuoti pagal (2.8)–(2.10) formules:

$$KS_{Uretano} = \frac{k_{RPG,RGL} \cdot (M_{RPG,RGL} + M_{MDI})}{W_{Viso} - k_{H_2O} \cdot M_{CO_2}} \cdot 100; \quad (2.8)$$

$$KS_{Urėja} = \frac{k_{H_2O} \cdot (M_{H_2O} + 2 \cdot M_{MDI} - M_{CO_2})}{W_{Viso} - k_{H_2O} \cdot M_{CO_2}} \cdot 100; \quad (2.9)$$

$$MS_p = \frac{W_p}{W_{Viso} - k_{H_2O} \cdot M_{CO_2}} \cdot 100, \quad (2.10)$$

čia  $KS_{Uretano}$ ,  $KS_{Urėja}$  – apskaičiuotasis uretano ir urėja kietųjų segmentų kiekis, %;  $MS_p$  – apskaičiuotasis poliolio minkštųjų segmentų kiekis, %;  $k_{RPG,RGL}$ ,  $k_{H_2O}$  – RPG, RGL ir vandens moliai, mol;  $W_p$ ,  $W_{Viso}$  – poliolio ir visų medžiagų masės, g,  $M_{RPG,RGL}$ ,  $M_{CO_2}$ ,  $M_{H_2O}$ ,  $M_{MDI}$  – RPG, RGL, CO<sub>2</sub>, vandens ir skysto izocianato molekulinės masės, g/mol.

PGAD dalelių poveikio modifikuotų poliuretano putų aukštose temperatūrose įvertinimui atliktos termogravimetrinė ir diferencinė terminė analizės atmosferos oro aplinkoje bandiniams, kurių masė kito nuo 5 g iki 10 g, įrenginiu Linseis STA PT – 1600 temperatūrų intervale nuo 25 °C iki 900 °C. Temperatūra matuota K tipo termopora, bandymams naudoti platinos tigliai. Temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min.

Užsidegamumo įvertinimui gaminiai buvo veikiami atvira liepsna pagal standarto LST EN ISO 11925-2 reikalavimus trims kiekvienos imties bandiniams, kurių dydis 200×90×50 mm. Bandiniai buvo veikiami 45 ° nukreipta atvira liepsna 15 s. Pašalinus liepsnos šaltinį, bandiniai palikti liepsnoti papildomai 5 s. Apanglėjusios dalies aukštis matuotas 0,5 m ilgio metaline 0,5 mm tikslumo liniuote, laikas, kuomet liepsna pasiekia 150 mm aukštį, bei savaiminio užgesimo laikas matuoti skaitmeniniu laikmačiu RECALL JS 6619. Išmatuoti laikai suapvalinti sekundės tikslumu.

Poliuretano putų reakcija į ugnį nustatyta pagal ISO 5660-1 standarto reikalavimus FTT Dual kūginiu kalorimetru. Pagrindiniai parametrai bandymo metu: šilumos srautas – 35 kW/m<sup>2</sup>, bandomojo paviršiaus plotas – 88,4 cm<sup>2</sup>, bandymo laikas – 325 s. Išbandyta po keturis kiekvienos imties bandinius. Bandymo metu registruoti šilumos išsiskyrimo greitis (HRR), maksimalus šilumos išsiskyrimo greitis (pHRR), visuminis šilumos išsiskyrimas (THR), visuminis dūmų išsiskyrimas (TSR), anglies monoksido (CO) ir anglies dioksido (CO<sub>2</sub>) kiekiai.

PGAD dalelių poveikio RPG modifikuotų standžiųjų poliuretano putų struktūrai nustatymui atlikti tyrimai skenuojančiu elektroniniu mikroskopu JEOL JSM – 7600F, kurio skiriamoji geba 1,5 nm, didinimas – nuo 25 iki 1 000 000 kartų. Tyrimų metu naudota 4 kV įtampa, didinimas – ×35, ×50 ir ×200, atstumas iki bandomojo paviršiaus 10 mm. Mikrostruktūra ir jos parametrai identifikuoti tiriant lygiagretų pūtimosi kryptį paviršių. Prieš atliekant tyrimą, bandiniai buvo dengiami plonu aukso sluoksniu vakuume aplinkoje, garinant aukso elektrodą prietaisu QUORUM Q150R ES. Gautų mikrostruktūros nuotraukų pagrindu išmatuotas vidutinis akučių dydis, naudojant programinę įrangą ImageJ. Procentiniam akučių kiekiui apskaičiuoti, atlikti tyrimai pagal standarto LST EN ISO 4590 2 metodo reikalavimus trims kiekvienos imties bandiniams, kurių dydis 100×30×30 mm.

## 2.4. Tyrimų rezultatų matematinis ir statistinis apdorojimas

Eksperimentinių duomenų analizei atlikti buvo taikomi matematiniai ir statistiniai metodai, naudojant programinį paketą STATISTICA. Optimaliam kintamųjų  $X$  ir  $Y$  bei  $X$ ,  $Y$  ir  $Z$  ryšių nustatymui taikyta netiesinė koreliacija. Tinkamiausiai gautus eksperimentinius rezultatus aprašantis modelis buvo nustatomas, atsižvelgiant į gautus koreliacijos santykio kvadratus  $r^2$ , kurių dydžiai lemia kintamųjų ryšio stiprumą, t. y. kuo mažesnis parametro vertė arčiau 1, tuo ryšys stipresnis (Sakalauskas 2003).

Siekiant įvertinti eksperimentinių rezultatų sklaidą abipus regresijos linijos, buvo tikrinamas eksperimentinių rezultatų pasiskirstymas. Esant duomenų pasiskirstymui pagal normalųjį skirstinį (disertacijoje nagrinėjamų kintamųjų skirstinys yra normalusis), nustatomas vidutinis kvadratinis nuokrypis  $S_r$  ir, be taškinio verčių, apskaičiuojamos galimos klaidų vertės, leidžiančios pereiti prie intervalinio prognozavimo (Harrison 1990; Preston 2000):

$$Y_{progn} = Y_{x_i} \pm \delta, \quad (2.11)$$

čia  $Y_{progn}$  – minimali arba maksimali prognozuojamoji intervalinė vertė;  $Y_{x_i}$  – taškinė vertė;  $\delta$  – galimos klaidos vertė.

$$\delta = \frac{t_\alpha \cdot S_r}{\sqrt{n}}, \quad (2.12)$$

čia  $t_\alpha$  – Stjudento kriterijus, kurio vertė pasirenkama pagal laisvės laipsnių skaičių  $f = m - n$ , kai tikimybė, esant dvipusiam ir vienpusiam kriterijui, yra  $P = 0,95$ ;  $n$  – imties dydis.

## 2.5. Antrojo skyriaus išvados

1. Modifikuotų poliuretano putų, pasižyminčių termoizoliacinėms medžiagoms būdingu tariamuoju tankiu, kintančiu 40–50 kg/m<sup>3</sup> ribose, bei norminiais dokumentais apibrėžtu matmenų stabilumu ( $\leq 5$  % ilgio ir pločio bei  $\leq 10$  % storio kryptimis), sudėties optimizavimui pasirinkta tirti nuo 1 dpm iki 6 dpm vandens kiekius.
2. Matmenų atžvilgiu stabilių poliuretano putų gamybai pasirinkta naudoti nuo 5 dpm iki 25 dpm grandinės plėtiklių. Modifikuotų poliuretano putų gamybai – nuo 10 dpm iki 20 dpm propilenglikolio ir nuo 5 % iki 20 % popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių.
3. Sąveikos tarp termiškai apdorotų popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių ir polimerinės matricos užtikrinimui bei drėgminių savybių gerinimui pasirinkta naudoti 1 % nuo užpildo masės titanato jungiamoios medžiagos.





---

## **Propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų struktūros ir fizikinių savybių tyrimai**

Pateiktų tyrimų tikslas – sukurti ir ištirti matmenų atžvilgiu stabilias poliuretano putas, susintetintas iš rapsų aliejaus poliolių ir modifikuotas popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis.

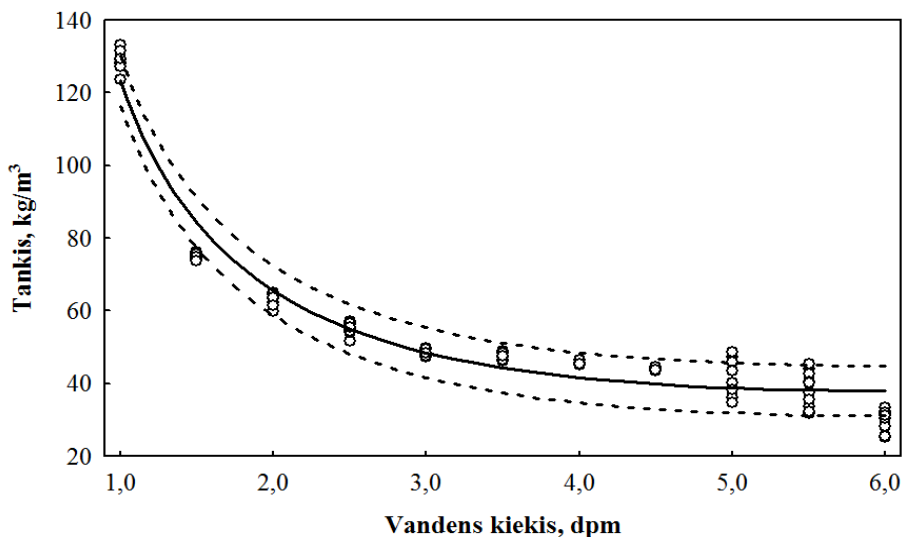
Šiame skyriuje parinktas racionalus vandens kiekis popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų tyrimams. Nustatyta, kad matmenų atžvilgiu stabilių standžiųjų poliuretano putų gamyboje tikslinga naudoti nuo 10 dpm iki 20 dpm propilenglikolio. Taip pat pateikti propilenglikoliu iš rapsų glicerino ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų struktūros, fizikinių, mechaninių, terminų savybių bei degumo charakteristikų tyrimai.

Skyriaus tematika paskelbti 4 autorės straipsniai (Kairytė, Vėjelis 2015), (Kairytė *et al.* 2016), (Kairytė *et al.* 2017a) ir (Kairytė *et al.* 2017b).

### 3.1. Vandens poveikis poliuretano putų fizikinėms savybėms

Standžiųjų poliuretano putų sudėties parinkimui vandens kiekis nustatytas atsižvelgiant į gautų gaminių matmenų stabilumą padidintos temperatūros ir drėgmės drėgmės aplinkoje, pradinę susitrauktį ir tankį.

Tiriamasis tankis yra vienas iš pagrindinių ir svarbiausių parametru, lemiančių galutinio gaminio savybių pastovumą stipruminių savybių ir ilgaamžiškumo atžvilgiu. Atlikti tyrimai parodė, kad poliuretano putų tankis priklauso nuo vandens kiekio. 3.1 paveiksle pavaizduotas poliuretano putų tankio kitimas, keičiant vandens kiekį komponente A nuo 1,0 dpm iki 6,0 dpm žingsniu 0,5 dpm.



**3.1 pav.** Standžiųjų poliuretano putų tariamojo tankio priklausomybė nuo vandens kiekio: ○ – eksperimentiniai duomenys; (—) – regresinė linija (3.1 lygtis); (-----) – prognozuojamoji linija

**Fig. 3.1.** Dependence of water amount on apparent density of rigid polyurethane foam: ○ – experimental data; (—) – regression line (Eq. 3.1); (-----) – prediction line

Siekiant įvertinti šių dviejų faktorių tarpusavio ryšį, atlikta matematinė ir statistinė analizė, kuri leido kiekybiškai įvertinti tankio pokytį, priklausantį nuo vandens kiekio pokyčio. Vidutinės poliuretano putų tariamojo tankio vertės gali būti aprašytos (3.1) regresine lygtimi su vidutiniu kvadratinio nuokrypiu  $S_{\bar{\rho}_{H_2O}} = 5,32 \text{ kg/m}^3$  ir koreliacijos santykio kvadratu  $\eta_{\bar{\rho}_{H_2O}}^2 = 0,958$ .

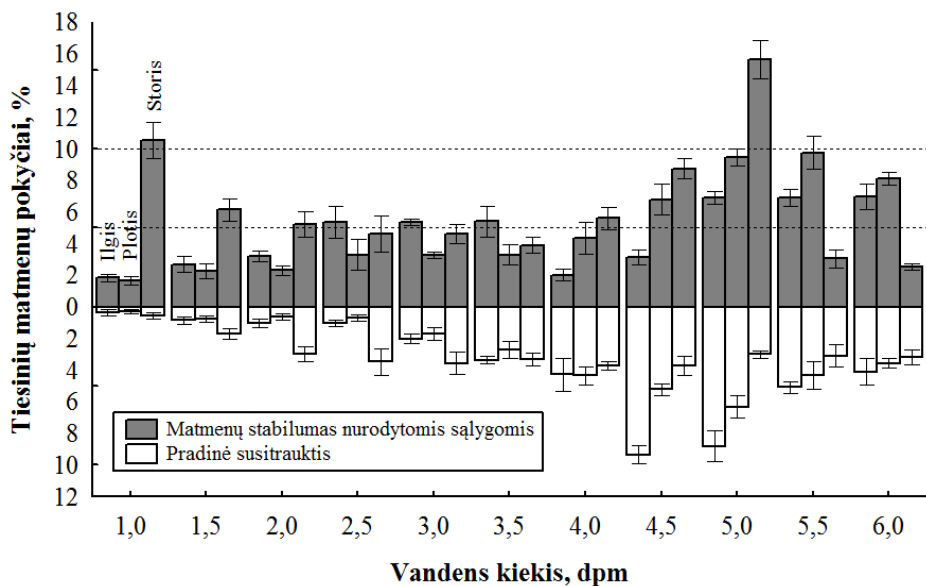
$$\bar{\rho}_{H_2O} = -1,861 + 3,252 \cdot m_{H_2O} + \frac{122,9}{m_{H_2O}}, \quad (3.1)$$

čia  $\bar{\rho}_{H_2O}$  – vidutinė tariamojo tankio vertė,  $\text{kg/m}^3$ ;  $m_{H_2O}$  – vandens kiekis komponente A, dpm. Prognozuojamasis dvipusis rezultatų pasikliautinis intervalas  $\rho_{progn} = \bar{\rho}_{H_2O} \pm \delta$ , kurių tikimybė 95 %, rezultatų skaičius  $n=110$  ir Stjudento kriterijus  $t_\alpha = 1,66$  kai  $\alpha = 0,05$  (3.1 paveikslas, punktyrinė linija).

Pasiūlytas netiesinės regresijos modelis rodo, kad tariamojo tankio pokyčius 95,8 % lemia vandens kiekio pokyčiai (nuo 1,0 dpm iki 6,0 dpm), esant 2.2.2 poskyryje paminėtiems formavimo sudėčiai ir formavimo bei bandymo sąlygoms. Ši lygtis galioja 30,1 – 128,7  $\text{kg/m}^3$  tariamojo tankio ribose.

Didinant vandens kiekį nuo 1,0 dpm iki 6,0 dpm, poliuretano putų tariamasis tankis vidutiniškai sumažėjo nuo 128,7  $\text{kg/m}^3$  iki 30,1  $\text{kg/m}^3$ , t. y. beveik 76,6 %. Vandens ir izocianato reakcijos metu išsiskiria  $\text{CO}_2$  dujos todėl, didinant vandens kiekį, mišinyje esančiuose ir maišymo metu susidariusiuose oro burbuliukuose didėja  $\text{CO}_2$  dujų koncentracija. Tai lemia didesnę išpūtimo gebą ir putas, pasižyminčias mažesniu tankiu. Thirumal *et al.* 2008 atlikti vandens kiekio poveikio galutiniam gaminiui tyrimai parodė panašią tankio kitimo tendenciją, kur, didinant vandens kiekį nuo 0 dpm iki 3,0 dpm, tankis vidutiniškai sumažėjo nuo 116  $\text{kg/m}^3$  iki 42  $\text{kg/m}^3$ , t. y. beveik 63,8 %. Lyginant šių autorių ir šiame poskyryje pateiktų atliktų tyrimų galimas ribas, t. y. nuo 1,0 dpm iki 3,0 dpm, vidutinis tankio sumažėjimas, atitinkamai yra lygus 53,3 % ir 62,3 %. Skirtumo atsiradimas gali būti priskiriamas skirtingų žaliavinių medžiagų naudojimui. Taip pat iš 3.1 paveikslo galima pastebėti, jog tankio rezultatų išsibarstymas poliuretano putose, kuriose naudotas vandens kiekis nuo 5,0 dpm iki 6,0 dpm, yra ganėtinai didelis. Tai rodo galimą medžiagos nehomogeniškumą.

Tinkamo vandens kiekio parinkimui papildomai atlikti pradinės susitraukties bei matmenų stabilumo padidintos temperatūros ir drėgmės aplinkoje tyrimai (3.2 pav.). Galima pastebėti, kad, didėjant vandens kiekiui mišinyje nuo 1,0 dpm iki 6,0 dpm, pradinė susitrauktis didėja. Tai reiškia, kad galutinio gaminio struktūra nėra pakankamai standi akytosios struktūros ir gaminį supančios aplinkos slėgių skirtumo pusiausvyros užtikrinimui. Pradinė susitrauktis atsiranda dėl greitesnės dujų difuzijos iš akytosios struktūros į gaminį supančią aplinką, lyginant su oro skverbimosi į akytąją struktūrą greičiu. Tokiu būdu poliuretano putos pereina tris pagrindines stadijas: pirmoji stadija – užuomazgų ir akučių susidarymo procesas, kurio metu atmosferinis ir vidinis slėgiai yra vienodi. Antroji stadija – putų standėjimas, kurio metu mišinio molekulinė masė didėja, o akučių formavimosi procesas pasibaigia. Nors putos pasiekia galutinį aukštį, vidinė gaminio temperatūra ir vidinis slėgis akutėse didėja.



**3.2 pav.** Standžiųjų poliuretano putų tiesinių matmenų pokyčio priklausomybė nuo vandens kiekio: (-----) – reikalavimai minimaliems ribiniams matmenų pokyčiams ilgio, pločio ir storio kryptimis pagal LST EN 13165

**Fig. 3.2.** Dependence of water amount on linear dimensions changes of rigid polyurethane foam: (-----) – requirements for minimal dimensional changes limits in the directions of length, width and thickness according to LST EN 13165

Trečioji stadija prasideda tuo metu, kai vidinė gaminio temperatūra ir akutėsė susidaręs slėgis pradeda mažėti. Tai reiškia, kad, kai vidinis slėgis yra mažesnis už atmosferinį slėgį, poliuretano putų gaminiuose pasireiškia pradiniai susitraukimai. Šių susitraukimų intensyvumas ir dydis priklauso nuo formavimo mišinyje naudojamo vandens kiekio bei akytosios struktūros pobūdžio (uždaraporė ar atvīraporė). Vandens kiekio didėjimas lemia poliuretano putų struktūrą, pasižyminčią didesnėmis uždaramis akutėmis bei plonesnėmis sienelėmis tarp jų, o tai reiškia, kad CO<sub>2</sub> dujų difuzija per plonesnes sienes yra intensyvesnė, o galutinio gaminio susitraukimai didesni.

Kintant temperatūrai, visos medžiagos daugiau ar mažiau plečiasi arba traukiasi. 3.2 paveiksle pateiktus rezultatus būtų galima suskirstyti į tris pagrindines zonas: nuo 1,0 dpm iki 3,0 dpm, nuo 3,5 dpm iki 5,0 dpm ir nuo 5,5 dpm iki 6,0 dpm. Atlikti matmenų stabilumo padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis tyrimai rodo, kad gaminiuose, kurių gamyboje naudotas vandens kiekis kinta nuo 1,0 dpm iki 3,0 dpm, pastebimas tiesinių matmenų pokyčio mažėjimas. Ga-

lima teigti, kad didžiausio tankio poliuretano putos turi pakankamai standžią, storesnėmis sienelėmis pasižyminčią akytąją struktūrą, kuri suvaržo CO<sub>2</sub> dujų skverbimąsi į aplinką, tai lemia mažą pradinę susitrauktį, tačiau akutėse likusios dujos, veikiamos didesne nei aplinkos temperatūra matmenų stabilumo bandymo metu, ardydamos struktūrą, šalinasi iš gaminio sukeldamos neigiamus matmenų pokyčius, t. y. 0,4 % pradinę susitrauktį ir papildomai 10,6 % storio pokytį matmenų stabilumo bandymo metu gaminiams, kuriuose naudotas vandens kiekis buvo 1,0 dpm. Visiškai priešinga tendencija pastebima gaminiuose, kuriuose naudotas vandens kiekis kinta nuo 3,5 dpm iki 5,0 dpm. Tai paaiškinama tuo, kad mažinant gaminio tankį reikalingas didesnis vandens kiekis. Todėl struktūroje esančių akučių sienelės plonėja, CO<sub>2</sub> dujų difuzijos greitis ir jų sukeliami tiesinių matmenų pokyčiai tiek po gamybos, tiek bandymo metu intensyvėja.

Intervale nuo 5,5 dpm iki 6,0 dpm pastebimas matmenų pokyčio mažėjimas. Kai poliuretano putų gamyboje naudojamas mažas vandens kiekis, kaip šiuo atveju 5,0 dpm ir mažiau, izocianato kiekis mišinyje yra ganėtinai mažas suderinamumo tarp šių dviejų komponentų užtikrinimui, tolygiam išmaišymui ir tinkamam reakcijos pradžios laiko užtikrinimui. 3.1 lentelėje pateikta būdingųjų poliuretano putų pūtimosi laikų bei struktūrinių parametrų kitimo tendencijos priklausomai nuo vandens kiekio mišinyje.

Poliuretano putų mišinių reaktyvumo sumažėjimas reakcijos, standėjimo pradžią bei nelipnumo laikų atžvilgiu yra paaiškinamas didėjančiu bendru vandens ir poliolio mišinio hidroksilų skaičiumi, kurio skaitinės vertės didėjimą lemia nuo 1,0 dpm iki 6,0 dpm vandens kiekio didinimas. Esant 6,0 dpm vandens, reakcijos pradžios laikas padidėjo 96,3 %, standėjimo pradžios laikas – 52,7 %, nelipnumo laikas – 41,1 %, lyginant su mišiniais, kuriuose naudotas 1,0 dpm vandens. Vandens kiekis taip pat sąlygoja akučių dydį, t. y. kuo mišinyje vandens daugiau, tuo didesnė poliuretano putų išsipūtimo geba ir tuo didesnis vidutinis akučių dydis. Šis parametras, didėjant vandens kiekiui nuo minimalaus iki maksimalaus, padidėjo 476 %. Kuo daugiau vandens mišinyje, tuo didesnis izocianato kiekis reikalingas visoms –OH grupėms sureaguoti. Ši medžiaga yra hidrofobinė, todėl, didinant jos ir vandens kiekius, nebėra užtikrinamas pakankamas šių dviejų medžiagų suderinamumas, tą rodo 26 s uždelsta reakcijos pradžia, lyginant mišinius su 1,0 dpm ir 6,0 dpm vandens.

Tai reiškia, kad polimero formavimosi reakcijos greitis yra mažesnis nei pūtimosi greitis. Pasibaigus standėjimo reakcijai, polimerinis karkasas nebėra pakankamai tvirtas išlaikyti tolesnį akučių augimą, todėl stebima dalinė akučių destrukcija, kurios rezultatas – atvirų akučių kiekio didėjimas. Susidarius daliai atvirų akučių, CO<sub>2</sub> dujos šalinasi iš polimerinės matricos neardydamos gaminio struktūros. Tokiu būdu sumažinama pradinė susitrauktis ir matmenų pokyčiai didesnėje nei aplinkos temperatūroje.

**3.1 lentelė.** Būdingieji poliuretano putų pūtimosi laikai ir struktūriniai parametrai**Table 3.1.** Characteristic foaming times and structural parameters of polyurethane foam

Vandens kiekis, dpm	Parametras				
	Reakcijos pradžios laikas, s	Standėjimo pradžios laikas, s	Nelipnumo laikas, s	Akučių dydis, mm	Uždarų akučių kiekis, %
1,0	27±2	91±2	190±4	0,125±0,03	90,2±3,2
1,5	28±1	98±3	198±2	0,130±0,04	89,3±2,8
2,0	31±3	98±1	200±3	0,132±0,05	89,0±4,1
2,5	35±3	99±2	210±4	0,145±0,03	89,1±3,6
3,0	37±4	102±4	215±3	0,152±0,02	88,0±4,7
3,5	40±3	114±4	231±1	0,201±0,04	87,4±2,6
4,0	44±2	118±2	235±2	0,264±0,03	88,2±1,8
4,5	49±2	124±3	239±3	0,320±0,06	88,6±4,0
5,0	51±4	131±3	254±2	0,476±0,05	87,4±3,7
5,5	51±4	134±3	261±2	0,558±0,06	74,2±2,4
6,0	53±2	139±2	268±3	0,720±0,06	70,5±2,1

Įvertinus gautus tankio bei matmenų pokyčių rezultatus, tinkamiausias tolesniems bandymams vandens kiekis yra 3,0 dpm. Tai ribinė vandens kiekio vertė, kuomet maksimalus matmenų pokytis neviršija leistinųjų, atitinkamai,  $\leq 5$  % ilgio ir pločio kryptimis bei  $\leq 10$  % storio kryptimi pagal gamyklinėms standžiosioms poliuretano putoms keliamus reikalavimus aprašantį standartą LST EN 13165, o tariamasis tankis ( $\sim 48 \text{ kg/m}^3$ ) yra tinkamas termoizoliacinėms poliuretano putoms, naudojamoms pastatų atitvarų šilumos izoliavimui.

### 3.2. Grandinės plėtiklių poveikis poliuretano putų fizikinėms ir mechaninėms savybėms

Nors vandeniu putintų standžiųjų poliuretano putų matmenų stabilumas padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis atitinka ribinius standarto LST EN 13165 reikalavimus, tačiau dėl didelės pradinės susitraukties tokie gaminiai nebegali būti naudojami pastatų atitvarų šilumos izoliacijos sluoksnio gamybai. Šios problemos sprendimui ir galutinio gaminio savybių tyrimams buvo pasirinkti RPG ir RGL, kurių kiekiai kinta nuo 0 dpm iki 25 dpm.

Poliuretano putų mišinio reakcijos kinetika labiausiai priklauso nuo išpūtimo ir standėjimo reakcijų greičio, kita vertus, pačių gaminių savybės priklauso nuo pagrindinio komponento – poliolio funkcinių grupių bei hidroksilų skaičiaus. Šios ir kitos pagrindinės mišinių, kuriuose dalis poliolio pakeičiama grandinės plėtikliais, atitinkamai RPG ir RGL, charakteristikos pateikiamos 3.2 ir 3.3 lentelėse.

**3.2 lentelė.** Poliolio su propilenglikoliu mišinių parametrai**Table 3.2.** Parameters of polyol and propylene glycol mixtures

Parametras	Poliolis, dpm				
	95	90	85	80	75
	RPG, dpm				
	5	10	15	20	25
Apskaičiuotasis mišinio hidroksilų skaičius, mg KOH/g	380,6	438,1	495,7	553,3	610,9
Apskaičiuotasis mišinio funkcinų grupių skaičius, b. d.	2,67	2,63	2,60	2,56	2,53
Dinaminė mišinio klampa 25 °C temperatūroje, m·Pa	325,7 ±5,94	324,2 ±5,63	323,9 ±5,31	322,8 ±5,00	321,5 ±4,69

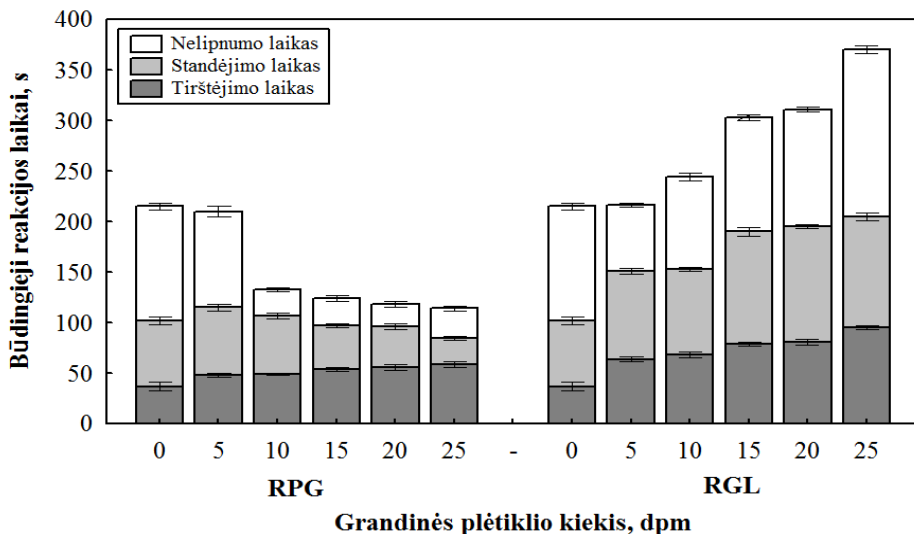
**3.3 lentelė.** Poliolio su glicerinu mišinių parametrai**Table 3.3.** Parameters of polyol and glycerine mixtures

Parametras	Poliolis, dpm				
	95	90	85	80	75
	RGL, dpm				
	5	10	15	20	25
Apskaičiuotasis mišinio hidroksilų skaičius, mg KOH/g	396,9	470,7	544,6	618,4	692,3
Apskaičiuotasis mišinio funkcinų grupių skaičius, b. d.	2,72	2,73	2,75	2,76	2,78
Dinaminė mišinio klampa 25 °C temperatūroje, m·Pa	337,3 ±5,54	348,6 ±5,23	354,9 ±5,13	368,2 ±4,89	386,5 ±4,58

3.3. paveiksle pateikiama poliuretano putų mišinių, modifikuotų RPG ir RGL polioliais, būdingųjų reakcijos laikų kinetika. Galima pastebėti, kad poliolio-RPG ir poliolio-RGL mišinių reaktyvumo pobūdis yra visiškai skirtingas. Tirštėjimo laiko didėjimas RPG ir RGL modifikuotuose mišiniuose aiškinamas egzistuojančiomis antrinių hidroksilų grupėmis, kurios yra mažiau reaktyvios nei pirminės, ir, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, padidėjusiomis, atitinkamai nuo 17,8 % iki 89,1 % (poliolio-RPG sudėtyse) ir nuo 22,9 % iki 114 % (poliolio-RGL sudėtyse) hidroksilo vertėmis (3.2 ir 3.3 lentelės). Tačiau galima pastebėti, jog, didinant RPG kiekį nuo 5 dpm iki 25 dpm, standėjimo ir nelipnumo pradžios laikai sumažėja, atitinkamai nuo 115 s iki 85 s ir nuo 210 s iki 114 s, t. y. 100 s, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, kai naudojamas 25 dpm RPG kiekis.

RPG pasižymi mažesne molekuline mase bei klampa nei RGL, todėl šios medžiagos įterpimas ir pasiskirstymas poliolio mišinyje yra paprastesnis, tai įgalina

sėkmingą šios medžiagos dalyvavimą standėjimo reakcijoje ir padidina šios reakcijos intensyvumą.



**3.3 pav.** Standžiųjų poliuretano mišinių, modifikuotų propilenglikoliu ir glicerinu, būdingieji reakcijos laikai

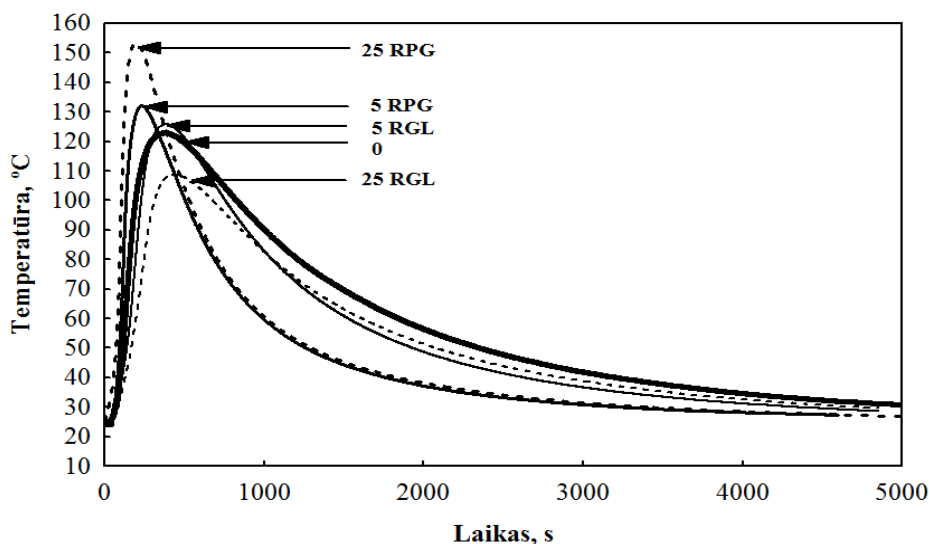
**Fig. 3.3.** Characteristic foaming times of rigid polyurethane mixtures modified with propylene glycol and glycerine

Nelipnumo laiko mažėjimui RPG atveju ir didėjimui RGL atveju poveikį turi reakcijos temperatūra. Siekiant išvengti duomenų persidengimo, 3.4 paveiksle pateikiama poliolio ir grandinės plėtiklių mišinių su mažiausiu ir didžiausiu RPG ir RGL kiekiais, t. y. 5 RPG ir 25 RPG bei 5 RGL bei 25 RGL, reakcijos temperatūra.

Temperatūros kilimą lemia intensyvus –NCO grupių naudojimas, atsirandantis dėl stochiometrinio santykio disbalanso, naudojant izocianato indeksą, lygų 125. Tuo tarpu poliolio-RGL mišinys pasižymi priešinga tendencija didinti laiko tarpą, reikalingą putų struktūros formavimui ir gaminio kietėjimui.

Taip pat galima pastebėti, kad, didinant RGL kiekį nuo 5 dpm iki 25 dpm, maksimali reakcijos temperatūra didėja nuo 108 °C iki 125 °C. 100–125 °C temperatūros intervale formuojasi pertekliniai alofanato skersiniai ryšiai tarp uretano jungčių ir laisvųjų izocianato grupių, kurie užtikrina didelę mišinio klampą, mažinančią poliolio-RGL mišinių standėjimo gebą, tačiau užtikrinančią didesnę poliuretano putų tankį bei stiprumą.

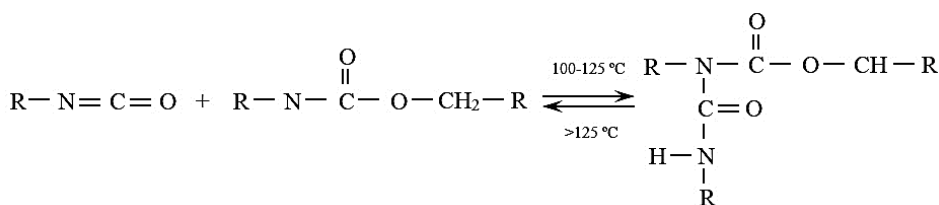




**3.4 pav.** Temperatūros kitimas propilenglikoliu ir glicerinu modifikuotų standžiųjų poliuretano putų mišiniuose

**Fig. 3.4.** The change of temperature in propylene and glycerine modified rigid polyurethane foam mixtures

Ši reakcija (3.5 pav.) didesnėje nei 125 °C temperatūroje yra grįžtamoji, kuomet susiformavusios alofanatinės jungtys virsta uretaninėmis, todėl RPG modifikuotos putos alofanatinių skersinių ryšių susidarymu nepasižymi.



Izocianato grupė

Uretano grupė

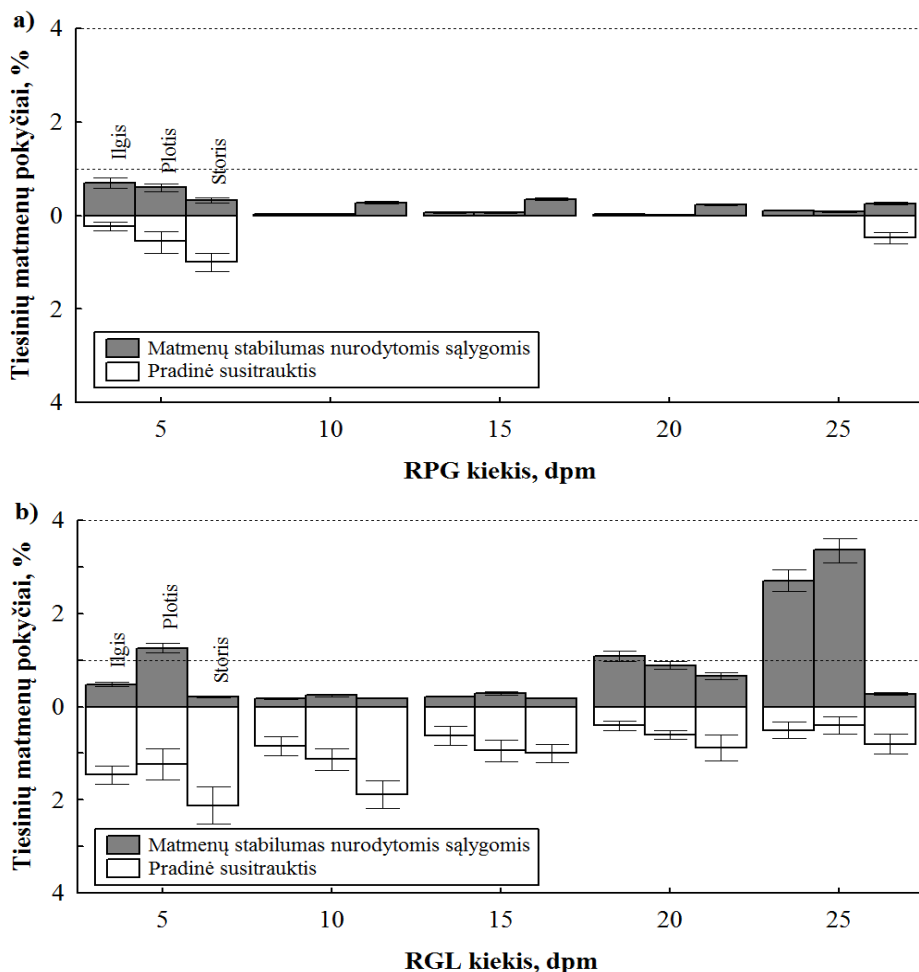
Alofanato grupė

**3.5 pav.** Alofanato grupės formavimasis (Lapprand *et al.* 2005)

**Fig. 3.5.** Allophanate formation (Lapprand *et al.* 2005)

Putų tiesinių matmenų stabilizavimas yra viena iš svarbiausių užduočių, todėl buvo atlikti modifikuotų standžiųjų poliuretano putų matmenų stabilumo 70 °C

temperatūros ir 90 % santykinės drėgmės aplinkoje ir pradinės susitraukties tyrimai (3.6 pav.). Galima pastebėti, kad tiek RPG, tiek RGL modifikuotų putų pradinė susitrauktis ir matmenų stabilumas 70 °C temperatūros ir 90 % santykinės drėgmės aplinkoje yra mažesni, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis.



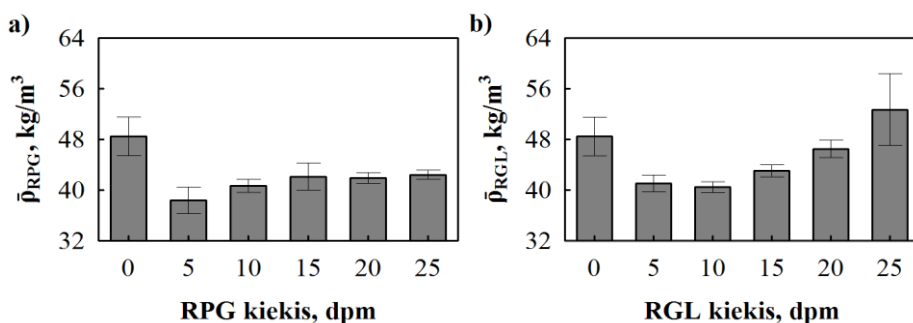
**3.6 pav.** Standžiųjų poliuretano putų, modifikuotų a) propilenglikoliu ir b) glicerinu, tiesinių matmenų pokyčiai. (-----) – maksimalūs ilgio, pločio ir storio reikalavimai pagal LST EN 13165

**Fig. 3.6.** Changes of linear dimensions for polyurethane foam modified with a) propylene glycol and b) glycerine. (-----) – maximum requirements for length, width and thickness according to LST EN 13165

Iš 3.6 a paveiksle matyti, kad RPG modifikuotos poliuretano putos tenkina maksimalius gaminiui keliamus reikalavimus, t. y.  $\leq 1$  % ilgiui ir pločiui bei  $\leq 4$  % storiui. Tiesinių matmenų procentinis pokytis ilgio, pločio ir storio kryptimis RPG modifikuotose poliuretano putose vidutiniškai sumažėjo, atitinkamai nuo MS(5,35/3,30/4,62) iki MS(0,70/0,60/0,33) 5 dpm RPG mišinyje, iki MS(0,03/0,03/0,28) 10 dpm RPG mišinyje, iki MS(0,06/0,06/0,35) 15 dpm RPG mišinyje, iki MS(0,03/0,01/0,23) 20 dpm RPG mišinyje ir iki MS(0,11/0,08/0,26) 25 dpm RPG mišinyje, taip pat RGL modifikuotose putose – iki MS(0,48/1,26/0,21) 5 dpm RGL mišinyje, iki MS(0,17/0,25/0,18) 10 dpm RGL mišinyje, iki MS(0,22/0,29/0,17) 15 dpm RGL mišinyje, iki MS(1,08/0,89/0,66) 20 dpm RGL mišinyje ir iki MS(2,71/3,36/0,28) 25 dpm RGL mišinyje.

Didelių poveikį pradinės susitraukties atveju galutiniam gaminiui daro poliolio mišinio modifikavimas RPG. Lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, nuo 10 dpm iki 20 dpm RPG modifikuotų putų procentinė pradinė susitrauktis vidutiniškai sumažėjo, atitinkamai nuo MS(2,03/1,72/3,56) iki MS(0/0/0). Gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, jog poliolio modifikavimas mažos molekulinės masės medžiagomis (RPG ir RGL) lemia stabilią putų struktūrą dėl sumažėjusio procentinio uždarų akučių kiekio (poliolio-RPG mišinys) bei skersinėmis grandimis sustiprintą polimerinę matricą (poliolio-RGL mišinys).

Medžiagos tankis yra pagrindinė savybė, lemianti didžiąją dalį kitų poliuretano putų savybių, ir, kaip kiekvienos savybės, jos skaitinė išraiška gali būti didinama arba mažinama, modifikuojant medžiagos struktūrą. Tariamąjo tankio priklausomybė nuo RPG ir RGL kiekių pateikta 3.7 paveiksle



**3.7 pav.** Standžiųjų poliuretano putų tariamojo tankio kitimas priklausomai nuo a) propilenglikolio ir b) glicerino kiekių poliolio mišinyje

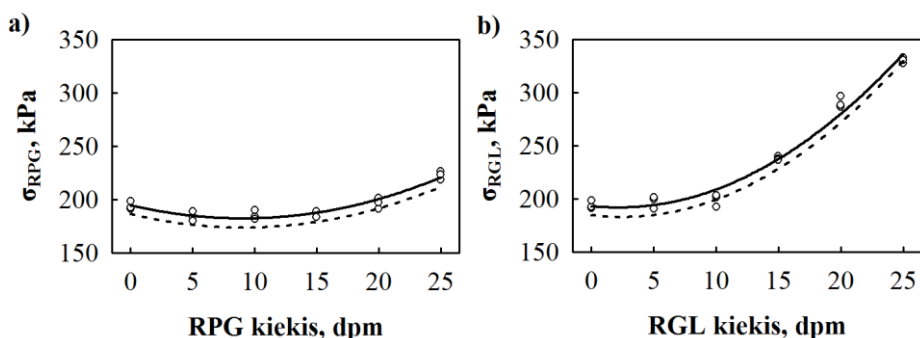
**Fig. 3.7.** The change of apparent density of polyurethane foam depending on a) propylene glycol and b) glycerine amounts in polyol mixture

Galima pastebėti, kad RPG ir RGL modifikuotų poliuretano putų tariamasis tankis, esant 5 dpm kiekiui, vidutiniškai sumažėjo 21 % ir 19 %, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis. Galima daryti prielaidą, kad naudojant grandinės

plėtiklius didėja putų išsipūtimo efektyvumas, kuri, mažėjant mišinių molekulinėi masei, sukelia sumažėjusi mišinio klampa, lemianti didesnėmis akutėmis pasižyminčią gaminio struktūrą (B priedas, B1 ir B2 lentelės).

Didėjant RPG ir RGL kiekiams nuo 5 dpm iki 25 dpm, stebimas tariamojo tankio didėjimas. Tokių tankių kitimo skirtumą lemia funkcinių grupių skaičius žaliavinėse PRG ir RGL medžiagose, t. y. 2 ir 3. Tankių didėjimo priežastis gali būti didėjantis hidroksilų skaičius ir atitinkamai izocianato kiekis, reikalingas poliuretano putų formavimui, kai naudojamas tas pats NCO/OH santykis.

Taip pat galima pastebėti, kad RPG modifikuotos putos pasižymi mažesniu tankiu nei RGL modifikuoti gaminiai, tačiau labai panašia didėjimo tendencija. RGL, skirtingai nei RPG, yra trifunkcinis grandinės plėtiklis, todėl poliolio-RGL mišiniuose didėja hidroksilų skaičius, o gaminiuose – skersinių grandžių tankis, lemiantis stiprumines poliuretano putų savybes. Šių savybių kitimui didelį poveikį turi taip pat ir kietųjų bei minkštųjų segmentų santykis bei kietųjų segmentų stabilumas ir stiprumas (Szycher 2012). 3.8 paveikslas rodo RPG ir RGL modifikuotų poliuretano putų gniuždymo stiprio kitimą, kintant grandinės plėtiklių kiekiams poliolio mišinyje.



**3.8 pav.** Standžiųjų poliuretano putų gniuždymo stiprio priklausomybė nuo

a) propilenglikolio ir b) glicerino kiekių. ○ – eksperimentiniai duomenys;

(—) – regresinė linija; (-----) – prognozuojamoji linija

**Fig. 3.8.** Dependence of polyurethane foam compressive strength on a) propylene glycol and b) glycerine amounts. ○ – experimental data; (—) – regression line;

(-----) – prediction line

Siekiant kiekybiškai įvertinti šiuos faktorius, buvo atlikta matematinė ir statistinė analizė, kuri rodo, kad vidutinės RPG modifikuotų poliuretano putų gniuždymo stiprio vertės gali būti aprašytos (3.2) regresine lygtimi su vidutiniu kvadratinu nuokrypiu  $S_{\sigma_{RPG}} = 10,2$  kPa ir koreliacijos santykio kvadratu

$$\eta_{\sigma_{RPG}}^2 = 0,916 :$$

$$\bar{\sigma}_{RPG} = 194,8 - 2,75 \cdot m_{RPG} + 0,152 \cdot m_{RPG}^2, \quad (3.2)$$

čia  $\bar{\sigma}_{RPG}$  – vidutinė RPG modifikuotų poliuretano putų gniuždymo stiprio vertė, kPa;  $m_{RPG}$  – RPG kiekis poliolio mišinyje, dpm. Prognozuojamasis vienpusis rezultatų, kurių tikimybė 95 %, pasikliautinis intervalas  $\sigma_{RPG,progn} = \bar{\sigma}_{RPG} \pm \delta$ , rezultatų skaičius  $n = 18$  ir Stjudento kriterijus  $t_\alpha = 1,73$ , kai  $\alpha = 0,05$  (3.8 a paveikslas, punktyrinė linija). Vidutinės RGL modifikuotų poliuretano putų gniuždymo stiprio vertės gali būti aprašytos (3.3) regresine lygtimi su vidutiniu kvadratinu nuokrypiu  $S_{\bar{\sigma}_{RGL}} = 9,12$  kPa ir koreliacijos santykio kvadratu  $\eta_{\bar{\sigma}_{RGL}}^2 = 0,979$ :

$$\bar{\sigma}_{RGL} = 193,1 - 1,18 \cdot m_{RGL} + 0,276 \cdot m_{RGL}^2, \quad (3.3)$$

čia  $\bar{\sigma}_{RGL}$  – vidutinė RGL modifikuotų poliuretano putų gniuždymo stiprio vertė, kPa;  $m_{RGL}$  – RGL kiekis poliolio mišinyje, dpm. Prognozuojamasis vienpusis rezultatų, kurių tikimybė 95 %, pasikliautinis intervalas  $\sigma_{RGL,progn} = \bar{\sigma}_{RGL} \pm \delta$ , rezultatų skaičius  $n = 18$  ir Stjudento kriterijus  $t_\alpha = 1,73$ , kai  $\alpha = 0,05$  (3.8 b paveikslas, punktyrinė linija).

Pasiūlyti netiesinės regresijos modeliai (3.2) ir (3.3) rodo, kad gniuždymo stoprių pokyčius atitinkamai 91,6 % ir 97,9 % lemia grandinės plėtiklių kiekių pokyčiai (RPG ir RGL – nuo 0 dpm iki 25 dpm), esant 2.2.2 poskyryje paminėtiems formavimo sudėčiai ir formavimo bei bandymo sąlygoms. Šios lygtys galioja atitinkamai 184–223 kPa (RPG sudėtimis) ir 194–331 kPa (RGL sudėtimis) gniuždymo stiprių ribose.

3.8 paveikslas rodo, kad nuo 5 dpm iki 15 dpm RPG ir nuo 5 dpm iki 10 dpm RGL modifikuotų poliuretano putų vidutinės gniuždymo vertės kito labai mažai, atitinkamai vidutiniškai sumažėjo nuo 5,10 % iki 3,50 % ir vidutiniškai padidėjo nuo 1,60 % iki 2,50 %, lyginant su kontrolinių poliuretano putų vidutine gniuždymo stiprio verte. Tai galima būtų paaiškinti nepakankamu kietųjų segmentų ( $KS_{Uretano} + KS_{Urėja}$ ) kiekiu galutiniuose gaminiuose (B priedas, B1 ir B2 lentelės). Pasiekus tam tikrą kietųjų segmentų kiekio ribą, stebimas intensyvesnis gniuždymo stiprio verčių didėjimas. Galima daryti prielaidą, kad papildomų skersinių grandžių atsiradimas lemia standesnes akučių sienelės ir atitinkamai stipresnę polimerinę matricą.

Pagal gautus reaktyvumo, tariamojo tankio, pradinės susitraukties bei matmenų stabilumo rezultatus, tinkamas grandinės plėtiklis standžiųjų poliuretano putų gamyboje yra RPG, kuris lemia stabilias matmenų atžvilgiu putas, termoizoliacinėms putoms charakteringą tankį, kintantį nuo 40,7 kg/m<sup>3</sup> iki 41,9 kg/m<sup>3</sup>, bei

sumažina laiką, reikalingą gaminių gamybai nuo 215 s iki 133 s, 124 s ir 118 s, atitinkamai naudojant 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm RPG.

### 3.3. Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių padengimo titanato jungiamąja medžiaga poveikis mišinių klampai

Literatūros apžvalga parodė, kad dideliu armuojančių dalelių kiekiu užpildytos polimerinės sistemos pasižymi didele klampa, prastu dalelių pasiskirstymu mišinyje ir nevienodomis savybėmis visame gaminio tūryje, todėl PGAD dalelės buvo dengiamos 1 % titanato jungiamąja medžiaga.

3.4 lentelėje pateikti rezultatai rodo poliolio ir RPG mišinių dinaminės klampos kitimą priklausomai nuo procentinių nedengtų ir dengtų PGAD dalelių kiekių mišiniuose.

Didinant PGAD dalelių kiekį nuo 5 % iki 20 %, poliolio ir RPG mišinių dinaminė klampa didėja, tačiau galima pastebėti, kad PGAD dalelių padengimas lemia žymiai mažesnę poliolio ir RPG mišinių, modifikuotų PGAD dalelėmis, dinaminę klampą. 3.9 a ir b paveikslai rodo, kad titanato jungiamoji medžiaga dalelės paviršiuje formuoja sluoksnį, kurį ištyrus buvo rastas Ti cheminis elementas (3.9 pav. c ir d). Tai įrodo, jog PGAD dalelių padengimas buvo sėkmingas.

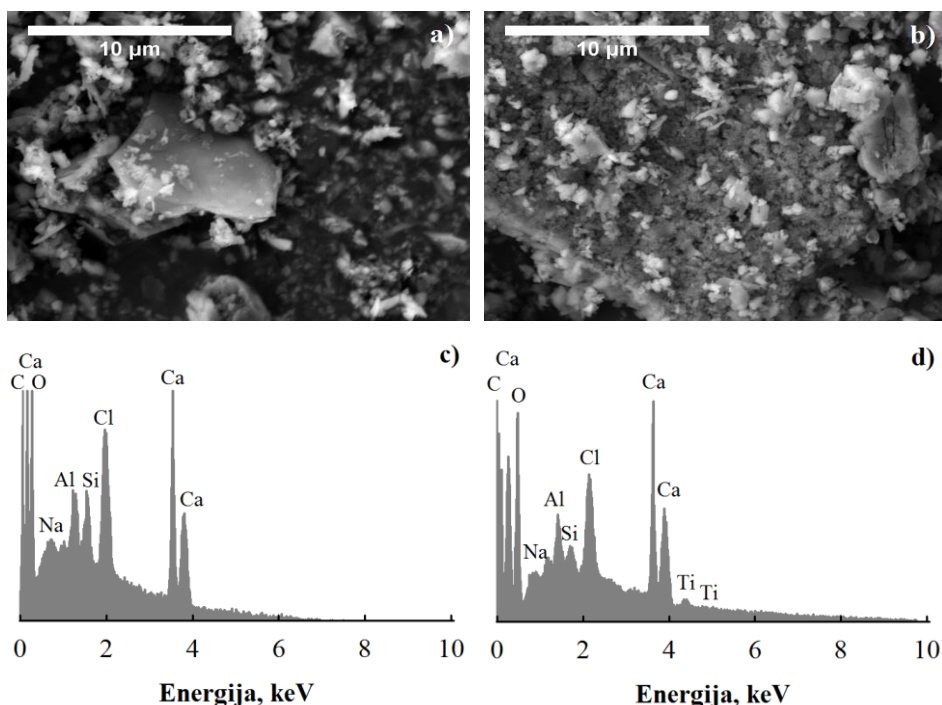
**3.4 lentelė.** Poliolio ir propilenglikolio mišinių dinaminės klampos rezultatai  
**Table 3.4.** Dynamic viscosity results of polyol and propylene glycol mixtures

RPG kiekis, dpm	PGAD dalelių kiekis, masės %				
	0	5	10	15	20
Su nedengtomis PGAD dalelėmis, m·Pa					
10	324,2±5,63	514,3±4,23	722,6±3,11	1010±3,22	1400±5,25
15	323,9±5,31	511,4±5,16	720,4±4,87	998,2±3,45	1390±4,95
20	322,8±5,00	508,6±6,22	717,6±5,63	981,3±5,45	1380±4,66
Su dengtomis PGAD dalelėmis, m·Pa					
10	324,2±5,63	340,5±4,12	412,3±6,01	509,3±5,53	619,3±4,67
15	323,9±5,31	338,6±4,89	411,4±5,30	507,4±3,24	617,2±5,82
20	322,8±5,00	336,2±4,90	409,7±5,12	505,9±3,79	615,7±5,80

Didžiausia dinamine klampa pasižymėjo 10 dpm RPG ir 20 % PGAD dalelėmis modifikuoti poliolio mišiniai, kuriuose, padengus PGAD daleles 1 %

pagal užpildo masę titanato jungiamąją medžiagą, minėtasis parametras vidutiniškai sumažėjo ~55,8 %.

Lyginant su kontroliniais poliolio ir RPG mišiniais, nuo 5 % iki 20 % nedengtomis PGAD dalelėmis modifikuotų mišinių dinaminė klampa vidutiniškai padidėjo nuo ~58 % iki ~330 %, nepriklausomai nuo RPG kiekio poliolio mišinyje. Nuo 5 % iki 20 % dengtomis PGAD dalelėmis modifikuotų mišinių dinaminė klampa vidutiniškai padidėjo nuo ~4,5 % iki ~91 %, nepriklausomai nuo RPG kiekio poliolio mišinyje.



**3.9 pav.** Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių nuotraukos ir energijos dispersijos spektrogramos prieš padengimą ( $\times 5000$ ) a) ir c) ir po padengimo ( $\times 5000$ ) b) ir d) 1 % pagal užpildo masę titanato jungiamąją medžiagą

**Fig. 3.9.** Images and energy dispersion spectrograms of paper production waste sludge particles before coating ( $\times 5000$ ) a) and c) and after coating with 1 wt. % titanate coupling agent ( $\times 5000$ ) b) and d)

Lyginant 20 % dengtomis PGAD dalelėmis modifikuotų poliolio mišinių dinaminę klampą su 20 % nedengtomis PGAD dalelėmis modifikuotų mišinių dinamine klampa, galima pastebėti, kad parametras sumažėjo ~2,3 karto, esant

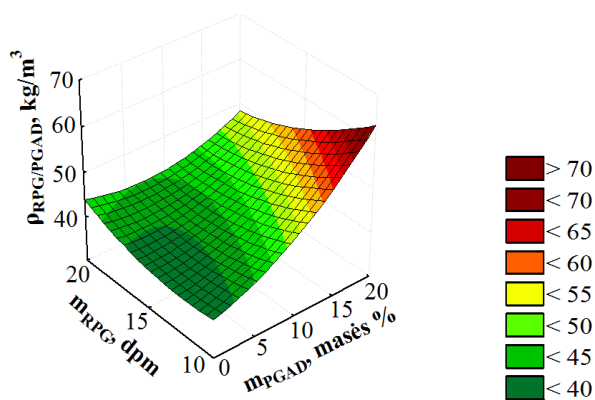
bet kokiam RPG kiekiui. Nedengtomis ir dengtomis PGAD dalelėmis modifikuotų poliolio ir RPG mišinių klampos skirtumo priežastis yra titanato jungiamosios medžiagos veikimo principas, kuris yra paremtas besiformuojančių aglomeratų ardymu ir tolygiu dalelių paskirstymu mišiniuose.

### 3.4. Mišinių reakcijos kinetikos ir modifikuotų poliuretano putų tariamojo tankio tyrimai

Dažniausiai termoizoliacinėse medžiagose naudojamų užpildų tankis yra didesnis nei pačios polimerinės matricos, todėl svarbu įvertinti galutinių poliuretano putų, nuo 5 % iki 20 % modifikuotų PGAD dalelėmis, tariamąjį tankį. Jo skaitinių reikšmių bei šių reikšmių kitimo priklausomybė nuo PGAD dalelių kiekio pateikta 3.10 paveiksle.

Gauti rezultatai rodo, kad 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm RPG modifikuotų standžiųjų poliuretano putų tariamasis tankis priklauso nuo PGAD dalelių kiekio. Didėjant šios atliekos kiekiui, bandinių tariamasis tankis taip pat didėja.

Siekiant kiekybiškai įvertinti šiuos faktorius, buvo atlikta matematinė ir statistinė analizė, kuri rodo, kad vidutinės RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų tariamojo tankio vertės gali būti aprašytos (3.4) regresine lygtimi.



**3.10 pav.** Poliuretano putų tariamojo tankio priklausomybės nuo propilenglikolio ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekio grafinė interpretacija

**Fig. 3.10.** Graphical interpretation of apparent density dependence of polyurethane foam on the amounts of propylene glycol and paper production waste sludge particles

Šios lygties vidutinis kvadratinis nuokrypis  $S_{\overline{\rho}_{PRPG/PGAD}} = 2,93 \text{ kg/m}^3$  ir koreliacijos santykio kvadratas  $\eta_{\overline{\rho}_{PRPG/PGAD}}^2 = 0,843$ :



$$\bar{\rho}_{RPG/PGAD} = 53,0 + 1,52 \cdot m_{PGAD} - 2,44 \cdot m_{RPG} + 0,0376 \cdot m_{PGAD}^2 - 0,103 \cdot m_{PGAD} \cdot m_{RPG} + 0,0996 \cdot m_{RPG}^2, \quad (3.4)$$

čia  $\bar{\rho}_{RPG/PGAD}$  – vidutinė RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų tariamojo tankio vertė, kg/m<sup>3</sup>;  $m_{PGAD}$  – PGAD dalelių kiekis, masės %;  $m_{RPG}$  – RPG kiekis, dpm.

Pasiūlytas modelis (3.4) rodo, kad tariamojo tankio pokyčius 84,3 % lemia RPG (nuo 10 dpm iki 20 dpm) ir PGAD dalelių (nuo 0 % iki 20 %) kiekių pokyčiai, esant 2.2.3 poskyryje paminėtiems formavimo sudėčiai ir formavimo bei bandymo sąlygoms. Gautas modelis galioja 33,9 – 70,9 kg/m<sup>3</sup> tariamojo tankio ribose.

Galima pastebėti, kad, didinant PGAD dalelių kiekį nuo 5 % iki 20 %, poliuretano putų tankis taip pat didėja. Poliuretano putų, modifikuotų 5 % PGAD dalelėmis, tariamasis tankis vidutiniškai padidėjo ~11 %, ~0,2 % ir ~2 %, modifikuotų 10 % PGAD dalelėmis – ~18 %, ~3 % ir ~4 %, modifikuotų 15 % PGAD dalelėmis – ~44 %, ~8 % ir ~9 %, modifikuotų 20 % PGAD dalelėmis – ~78 %, ~15 % ir ~21 %, atitinkamai esant 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm RPG kiekiams. Tai galima paaiškinti tipiniu neorganinių dalelių poveikiu. Jos didina žaliavų mišinio klampą, tokiu būdu mažindamos sistemoje esančių komponentų reaktyvumą, kuris, mažindamas išsipūtimo gebą, didina gautų poliuretano putų tankį. Šio teiginio įrodymui atlikti RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų būdingųjų reakcijos laikų, t. y. tirštėjimo, standėjimo bei nelipnumo laikų ir galutinio gaminio aukščio tyrimai (3.5 lentelė). Gauti rezultatai rodo, jog galutinis 20 % PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų aukštis vidutiniškai sumažėjo ~10 %, nepriklausomai nuo RPG kiekio poliolio mišinyje.

**3.5 lentelė.** Būdingieji propilenglikolių ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų mišinių reakcijos laikai ir galutinis gaminių aukštis

**Table 3.5.** Characteristic foaming times of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified mixtures and final height of products

PGAD dalelių kiekis, masės %	Reakcijos pradžios laikas, s	Standėjimo pradžios laikas, s	Nelipnumo laikas, s	Galutinis gaminio aukštis, mm
10 dpm RPG				
0	49±1	107±3	133±2	225±4
5	55±2	117±3	140±3	219±2
10	61±2	131±4	154±2	215±3
15	78±1	149±5	188±5	210±5
20	92±3	160±2	227±4	201±5

3.5 lentelės pabaiga

PGAD dalelių kiekis, masės %	Reakcijos pradžios laikas, s	Standėjimo pradžios laikas, s	Nelipnumo laikas, s	Galutinis gaminio aukštis, mm
15 dpm RPG				
0	54±2	97±2	124±3	228±4
5	59±3	108±2	135±2	223±3
10	67±3	124±1	141±5	217±4
15	87±3	131±3	162±4	212±4
20	101±2	146±1	180±3	204±2
20 dpm RPG				
0	56±3	96±3	118±3	234±3
5	62±2	105±3	127±1	229±2
10	72±1	119±4	134±2	222±2
15	91±1	128±1	158±4	218±3
20	105±4	137±4	172±4	211±5

Nors didėjantis PGAD dalelių kiekis RPG modifikuotų poliuretano putų mišiniuose paveikė būdinguosius laikus, tačiau reakcijos kinetikos tendencija išliko tokia pati.

Lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, nuo 5 % iki 20 % PGAD dalelių įvedimas į polimerinę sistemą pavėlino 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm RPG modifikuotų mišinių reakcijos pradžią, atitinkamai nuo 6 s iki 43 s, nuo 5 s iki 47 s ir nuo 6 s iki 49 s, standėjimo pradžią – nuo 10 s iki 53 s, nuo 11 s iki 49 s ir nuo 9 s iki 41 s, nelipnumo laiką – nuo 7 s iki 94 s, nuo 9 s iki 56 s ir nuo 11 s iki 54 s. Gauti rezultatai patvirtina, jog dalelių naudojimas poliuretano putų mišiniuose atideda reakcijos pradžią ir sulėtina putų formavimąsi.

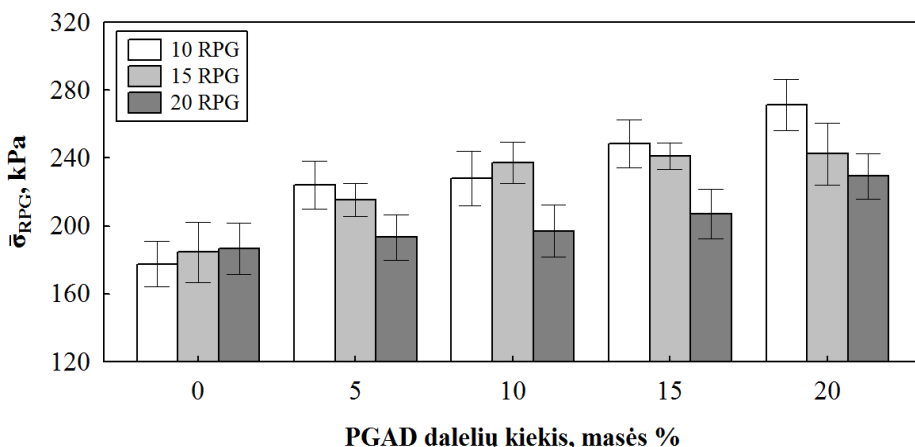
### 3.5. Modifikuotų poliuretano putų stipruminių savybių tyrimai

Dauguma tradicinių poliuretano putų pasižymi tokiomis mechaninėmis savybėmis, kurių skaitinės vertės tiesiogiai priklauso nuo tariamojo tankio. Kaip parodė literatūros apžvalga, kompozitinėse sistemose didelį poveikį turi užpildo tipas, jo modifikavimas, užpildo dalelių dydis, forma bei užpildo ir matricos sąveika, todėl labai svarbu įvertinti šių faktorių poveikį pagrindinėms RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų mechaninėms savybėms – gniuždymo ir tempimo stipriams.

3.11 paveikslas rodo, kad, didinant PGAD dalelių kiekį nuo 5 % iki 20 % visose RPG modifikuotose sistemose, poliuretano putų gniuždymo stipris didėja.

Tai reiškia, kad PGAD dalelės ne tik padidina medžiagos tariamąjį tankį, bet ir standumą. Galima daryti prielaidą, kad gniuždymo stiprio didėjimą lemia tvirtesnė jungtis tarp PGAD dalelių ir polimerinės matricos, dėl to atsiranda efektyvesnis įtempimų perdavimas iš matricos užpildui medžiagos apkrovimo metu.

Lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų gniuždymo stipris, esant maksimaliam PGAD dalelių kiekiui, vidutiniškai padidėjo ~52,7 %, ~31,3 % ir ~22,7 %, atitinkamai, kai poliolio mišiniuose naudoti 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm RPG kiekiai. Taip pat galima pastebėti, kad, didinant RPG kiekį nuo 10 dpm iki 20 dpm, gniuždymo stiprio didėjimo tendencija mažėja. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad didėjantis RPG kiekis poliolio mišinyje lemia trapesnę, tačiau stipresnę struktūrą pasižyminčias putas, tai sumažina tarpfazinį sukibimą tarp PGAD dalelės ir polimerinės matricos.

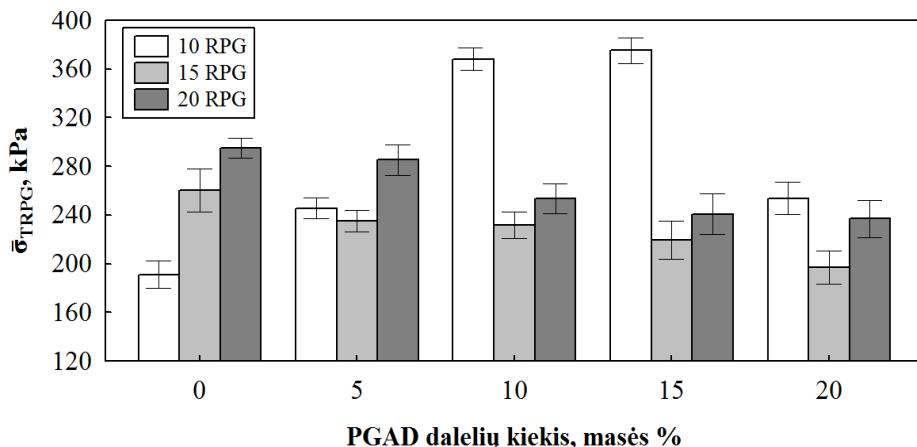


**3.11 pav.** Propilenglikolio ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių poveikis poliuretano putų gniuždymo stipriui

**Fig. 3.11.** The impact of propylene glycol and paper production waste sludge particles on compressive strength of polyurethane foam

Tuo pačiu gali būti paaiškinamas ir tempimo stiprio mažėjimas PGAD dalelėmis modifikuotose putose, kuriose naudotas RPG kiekis kito nuo 15 dpm iki 20 dpm (3.12 pav.). Kintant PGAD dalelių kiekiui nuo 5 % iki 20 %, 15 dpm ir 20 dpm RPG modifikuotų putų tempimo stipris vidutiniškai sumažėjo, atitinkamai, nuo ~9,64 % iki ~24,2 % ir nuo ~3,32 % iki ~19,7 %, tačiau, kaip galima pastebėti iš 3.12 paveikslo, 10 dpm RPG kiekis neturi minėtojo poveikio poliuretano putoms. Galima daryti prielaidą, kad, kintant PGAD dalelių kiekiui nuo 5 % iki 15 %, tempimo stiprio vertės didėja dėl tolygaus dalelių pasiskirstymo 10 dpm RPG ir poliolio mišinyje bei pakankamo tarpfazinio sukibimo, atsirandančio

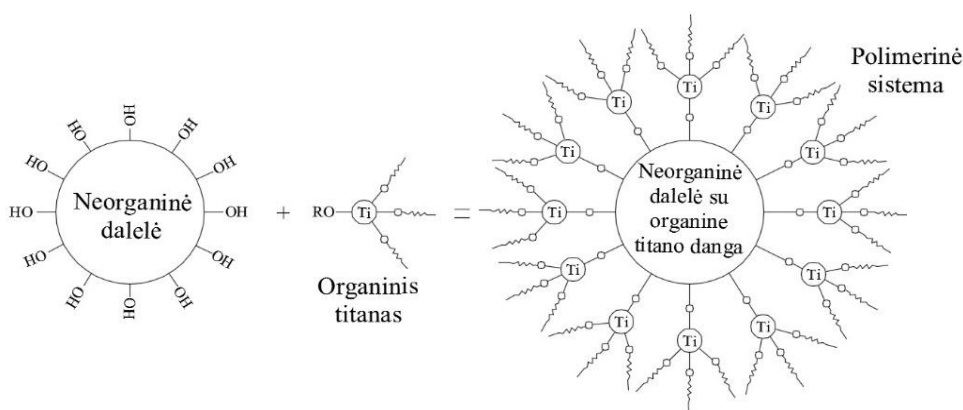
PGAD daleles padengus titanato jungiamąja medžiaga, kurios veikimo principas pateiktas 3.13 paveiksle.



**3.12 pav.** Propilenglikolio ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių poveikis poliuretano putų tempimo stipriui

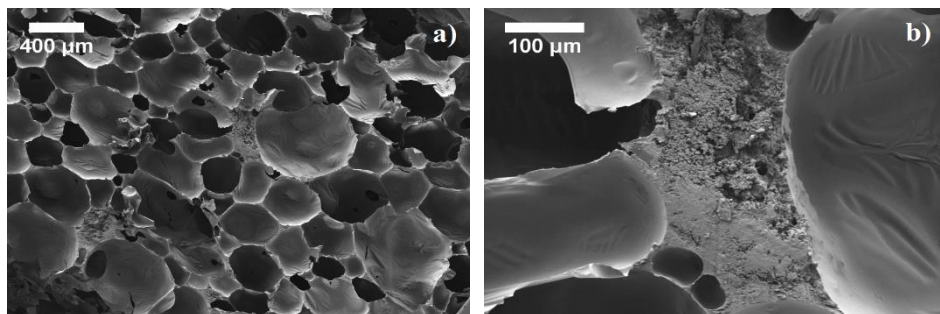
**Fig. 3.12.** The impact of propylene glycol and paper production waste sludge particles on tensile strength of polyurethane foam

Titanato jungiamoji medžiaga reaguoja su PGAD dalelės paviršiuje esančiomis hidroksilų grupėmis (dalelių drėgnis 1,5 % (2.4 lentelė), tokiu būdu formuodama sluoksnį, kuris padidina neorganinio užpildo ir polimerinės matricos suderinamumą ir to pasėkoje – sukibimą.



**3.13 pav.** Titanato jungiamosios medžiagos veikimo principas (Badhe *et al.* 2015)

**Fig. 3.13.** Operating principle of titanate coupling agent (Badhe *et al.* 2015)



**3.14 pav.** 10 dalių pagal masę propilenglikoliu ir 20 % popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotos poliuretano putos: a) mikrostruktūra (didinimas  $\times 35$ ); b) popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių aglomeratas tarpuporyje (didinimas  $\times 200$ )

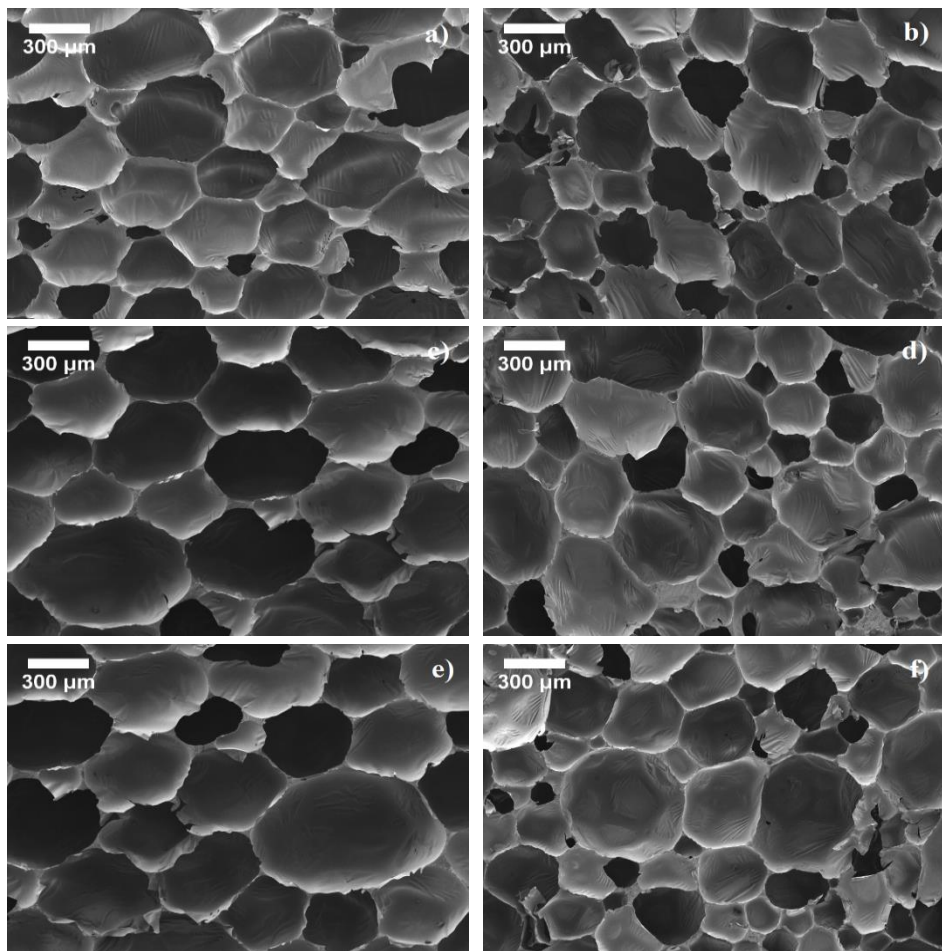
**Fig. 3.14.** 10 parts by weight of propylene glycol and 20 wt. % of paper production waste sludge particles modified polyurethane foam: a) microstructure (magnification  $\times 35$ ); b) agglomerate in the strut of paper production waste sludge particles (magnification  $\times 200$ )

Todėl 10 dpm RPG ir nuo 5 % iki 15 % PGAD dalelėmis modifikuotos poliuretano putos atitinkamai pasižymi vidutiniškai nuo  $\sim 28,5$  % iki  $\sim 96,3$  % didėjančiu tempimo stipriu.

Lyginant vidutines tempimo stiprių vertes, esant 15 % ir 20 % PGAD dalelių kiekiui, minėtasis parametras vidutiniškai sumažėjo  $\sim 32,4$  %. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad, esant 20 % ir didesniai PGAD kiekiui, sistema yra perpildoma, tam tikrose jos vietose pradeda formotis aglomeratai, kurių rezultatas – oro tuštumų polimerinės matricos ir dalelės sąlyčio vietoje formavimasis, dėl nehomogeniškos aglomeracijos kanalų susidarymas (3.14 pav. a) ir dalinė struktūroje esančių akučių destrukcija (3.14 pav. b). Taip pat galima pastebėti, kad aglomeratai formuojasi struktūroje esančių akučių tarpuporiuose.

### 3.6. Modifikuotų poliuretano putų struktūros ir šilumos laidumo tyrimai

Kaip 3.5 poskyryje pateikti rezultatai rodo, RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų stipruminės savybės priklauso nuo dalelės ir polimerinės matricos sąveikos intensyvumo, tačiau pagrindinė termoizoliacinių medžiagų savybė – šilumos laidumo koeficientas – priklauso nuo laidumo akutėse esančiomis dujomis ir polimeru bei spinduliavimo tarp akučių arba, kitaip tariant – nuo struktūros. 3.15 paveiksle pateikiamos 10 dpm (3.15 pav. a ir b), 15 dpm (3.15 pav. c ir d) ir 20 dpm (3.15 pav. e ir f) RPG modifikuotų poliuretano putų be PGAD dalelių ir su 20 % PGAD dalelėmis nuotraukos.



**3.15 pav.** Poliuretano putų, modifikuotų: a) 10 dalių pagal masę propilenglikoliu; b) 10 dalių pagal masę propilenglikoliu ir 20 % pagal masę popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis; c) 15 dalių pagal masę propilenglikoliu; d) 15 dalių pagal masę propilenglikoliu ir 20 % pagal masę popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis; e) 20 dalių pagal masę propilenglikoliu; f) 20 dalių pagal masę propilenglikoliu ir 20 % pagal masę popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis mikrostruktūra (didinimas  $\times 50$ )

**Fig. 3.15.** Microstructure of polyurethane foam modified with: a) 10 parts by weight of propylene glycol; b) 10 parts by weight of propylene glycol and 20 wt. % of paper production waste sludge; c) 15 parts by weight of propylene glycol; d) 15 parts by weight of propylene glycol and 20 wt. % of paper production waste sludge; e) 20 parts by weight of propylene glycol; f) 20 parts by weight of propylene glycol and 20 wt. % of paper production waste sludge (magnification  $\times 50$ )

Mikrostruktūros nuotraukos ir 3.6 lentelė rodo, kad, lyginant su kontrolinėmis putomis, PGAD dalelėmis modifikuotos poliuretano putos pasižymi daline arba visiškai uždarytą akučių sistema bei mažėjančiu akučių dydžiu. 10 dpm RPG modifikuotų poliuretano putų vidutiniai procentiniai uždarytų akučių kiekiai, lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, yra vidutiniškai 14,7 %, 16,5 %, 19,9 % ir 27,9 %, 15 dpm RPG modifikuotų putų – 45,7 %, 47,6 %, 49,1 % ir 51,3 %, 20 dpm RPG modifikuotų putų – 58,7 %, 60,0 %, 60,6 % ir 62,0 % didesni, atitinkamai, kai naudojama 5 %, 10 %, 15 % ir 20 % PGAD dalelių.

Didėjant uždarytų akučių kiekiui, akučių dydis mažėja. Tai reiškia, kad tame pačiame tūryje susidaro daugiau mažesnių akučių. Patys aktyviausi užuomazgas sudarantys centrai yra 0,1–1 µm ribose (Mullin 2001), o PGAD dalelių dydis >0,04 µm, todėl atitinkama dalis PGAD dalelių veikia kaip užuomazgas sudarantys centrai, mažindami struktūroje esančių akučių dydį. Net ir 5 % PGAD dalelių, akučių dydį vidutiniškai sumažina 10,9 %, 34,9 % ir 30,9 %, atitinkamai 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm RPG modifikuotose poliuretano putose.

**3.6 lentelė.** Propilenglikolių ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų struktūriniai parametrai

**Table 3.6.** Structural parameters of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

Parametras	RPG kiekis, dpm	PGAD dalelių kiekis, masės %				
		0	5	10	15	20
Uždarytų akučių kiekis, %	10	64,4±4,7	79,1±3,6	80,9±1,2	84,3±2,2	92,3±4,8
	15	31,3±2,4	77,0±4,2	78,9±3,7	80,4±2,4	82,6±4,0
	20	18,5±2,4	77,2±2,8	78,5±2,3	79,1±4,2	80,5±3,8
Akučių dydis, mm	10	0,338 ±0,052	0,301 ±0,024	0,298 ±0,052	0,284 ±0,069	0,275 ±0,037
	15	0,458 ±0,034	0,298 ±0,033	0,166 ±0,055	0,291 ±0,048	0,284 ±0,034
	20	0,469 ±0,067	0,324 ±0,047	0,312 ±0,063	0,295 ±0,047	0,285 ±0,026

Žinoma, kad nemodifikuotose poliuretano putose dominuojantis užuomazgų susidarymo procesas ir mechanizmas yra homogeninis ir, lyginant su heterogeniniu, jo metu aktyvacijos energija yra didesnė. Tai reiškia, kad akutės susidarymas yra lėtas, o visiškai susidariusios akutės yra didesnės (Mullin 2001). Priešingai, PGAD dalelių panaudojimas įgalina dujų „uždarymą“ dalelės ir polimerinės matricos sąlyčio vietoje. Tokiu būdu susidaro mažos tuštumos, dėl kurių akučių formavimui reikalinga mažesnė aktyvacijos energija, tai lemia mažesnių akučių susidarymą.

Tolesnis PGAD dalelių kiekio didinimas turi tik labai nežymų poveikį akučių mažėjimui (3.6 lentelė). 15 dpm RPG ir 10 % PGAD dalelėmis modifikuotų putų vidutinis akučių dydis siekia tik 0,166 mm. Tokį poveikį galėjo turėti atsitiktinis didesnis mažesnių nei 1  $\mu\text{m}$  dydžio dalelių kiekis PGAD dalelių įkrovoje bandinių formavimo metu.

Taip pat galima pastebėti, kad kontrolinėse poliuretano putose, didinant RPG kiekį nuo 10 dpm iki 20 dpm, vidutinis akučių dydis didėja nuo 0,338 mm iki 0,469. Tai aiškinama didėjančiu izocianato kiekiu dėl didėjančio poliolio ir RPG mišinio hidroksilų skaičiaus. Didesnis šios medžiagos kiekis lemia efektyvesnį poliuretano putų išsipūtimą ir didesnėmis akutėmis pasižymingą struktūrą.

Didžiąją šilumos laidumo koeficiento vertės dalį, t. y. ~65–80 %, apima šilumos laidumas dujomis ar dujų mišiniu (Jarfelt, Ramnäs 2006). Ši pagrindinė termoizoliacinių poliuretano putų savybė taip pat priklauso ir nuo dujų, naudotų gamyboje, tipo bei jų difuzijos iš gaminio greičio. Šios akutės esančios dujos per trumpą laiką yra pakeičiamos oru, todėl labai svarbu įvertinti šio parametro kitimą laike.

Tyrimų rezultatai (C priedas) rodo, kad net 5 % PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų šilumos laidumo koeficientas yra vidutiniškai ~19,3 % (10 dpm RPG), ~24,8 % (15 dpm RPG) ir ~24,6 % (20 dpm RPG) mažesnis nei kontrolinių poliuretano putų po 1 dienos po gamybos. Tai galima būtų paaiškinti padidėjusiu procentiniu uždarytų akučių kiekiu, nuo kurio priklauso dujų šalinimosi iš medžiagos struktūros greitis, bei sumažėjusiu vidutiniu akučių dydžiu (3.6 lentelė), nuo kurio priklauso viena iš šilumos laidumo komponentų – spinduliavimas. Uždarytų akučių kiekis yra žymiai mažesnis visose RPG modifikuotose kontrolinėse poliuretano putose, todėl  $\text{CO}_2$  dujų šalinimasis vyksta greičiau, tai lemia didesnes nei RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų vidutinės šilumos laidumo koeficiento vertes po 1 dienos po gamybos.

PGAD dalelių kiekio didinimas neturi jokio poveikio vidutinėms šilumos laidumo koeficiento vertėms, tačiau galima pastebėti, kad, didinant RPG kiekį nuo 10 dpm iki 20 dpm, vidutinės šio parametro vertės po 1 dienos po gamybos padidėja, tačiau labai nežymiai, t. y. iki 2 %, nuo 5 % iki 20 % PGAD dalelėmis modifikuotose poliuretano putose.

Nors poliuretano putų modifikavimas PGAD dalelėmis lemia mažesnę šilumos laidumo koeficientą po 1 dienos po gamybos, tačiau po 14 ir 28 dienų po gamybos visų RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų vidutinės šilumos laidumo koeficiento vertės kinta labai mažose ribose, t. y. tampa panašios.

Siekiant įvertinti PGAD dalelių ir RPG kiekių bei laiko poveikį poliuretano putų šilumos laidumo koeficientams, tyrimų rezultatų pagrindu nustatytas sąryšis, išreiškiamas netiesine regresine lygtimi (3.5):



$$\bar{\lambda}_{RPG / PGAD / t} = 0,029 - 0,00052 \cdot m_{PGAD} + 0,00080 \cdot t + 0,000016 \cdot m_{PGAD}^2 - 0,00020 \cdot t^2 + 0,0000010 \cdot m_{PGAD} \cdot m_{RPG} \cdot t, \quad (3.5)$$

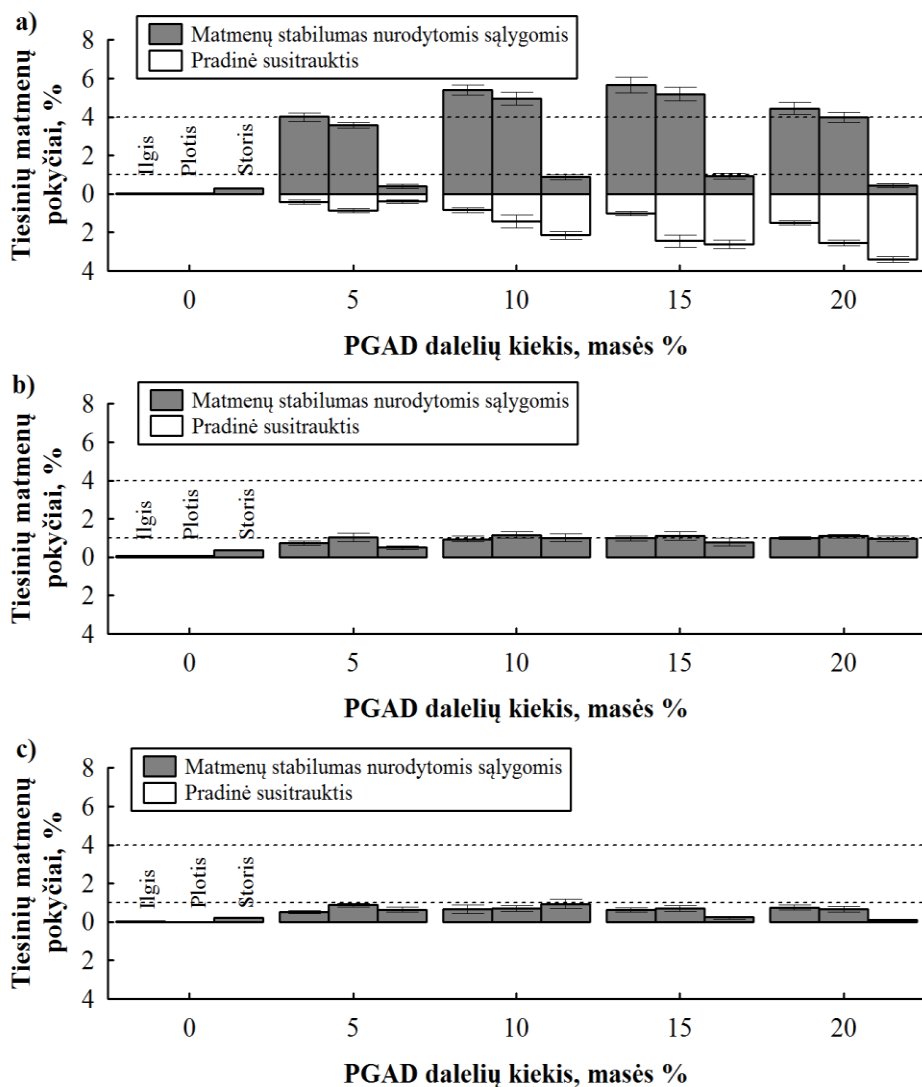
čia  $\bar{\lambda}_{RPG / PGAD / t}$  – vidutinės RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų šilumos laidumo koeficientų vertės po  $t$  dienų išlaikymo po gamybos, W/(m·K);  $m_{PGAD}$  – PGAD dalelių kiekis, masės %;  $t$  – RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų išlaikymo laikas;  $m_{RPG}$  – RPG kiekis, dpm. RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų šilumos laidumo koeficiento nustatymo rezultatų (3.5 lygtis) vidutinis kvadratinis nuokrypis  $S_{\bar{\lambda}_{RPG / PGAD / t}} = 0,00142$  W/(m·K), o koreliacijos santykio kvadratas  $\eta_{\bar{\lambda}_{RPG / PGAD / t}}^2 = 0,886$ .

Pasiūlytas modelis (3.5) rodo, kad šilumos laidumo koeficiento pokyčius 88,6 % lemia RPG (nuo 10 dpm iki 20 dpm), PGAD dalelių (nuo 0 % iki 20 %) kiekių ir išlaikymo po gamybos laiko (nuo 1 dienos iki 28 dienų) pokyčiai, esant 2.2.3 poskyryje paminėtiems formavimo sudėčiai ir formavimo bei bandymo sąlygoms. Ši lygtis galioja 0,0253 – 0,0359 W/(m·K) šilumos laidumo koeficiento ribose.

### 3.7. Modifikuotų poliuretano putų tiesinių matmenų pokyčių tyrimai

Literatūroje pateikiamos informacijos apie poliuretano putų matmenų pokyčius nėra daug, tačiau daugelis mokslininkų (Kurańska *et al.* 2016, Hejna *et al.* 2017), siekdami išvengti dėl mažo funkcinių grupių skaičiaus polioliuose iš atsinaujinančių išteklių atsirandančių perteklinių susitraukimų ir neigiamų tiesinių matmenų pokyčių padidintos temperatūros ir drėgmės sąlygomis, esamus poliolių modifikuoja didesnę funkcinių grupių skaičių turinčiais polioliais, kurie, savo sudėtyje turėdami naftos produktų, sumažina bendrą atsinaujinančių išteklių kiekį gaminyje. PGAD dalelėmis ir RPG modifikuotų poliuretano putų gamyboje naudotas propilenglikolis iš rapsų glicerino, kurio poveikis galutinio gaminio matmenų pokyčiams (pradinei susitraukčiai po 1 dienos po gamybos ir matmenų stabilumui 70 °C temperatūros ir 90 % santykinės drėgmės aplinkoje) pavaizduotas 3.16 paveiksle. Galima pastebėti skirtumą tarp 10 dpm RPG ir nuo 15 dpm iki 20 dpm RPG bei PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų matmenų pokyčių rezultatų.

10 dpm RPG modifikuotų poliuretano putų procentinė pradinė susitrauktis vidutiniškai padidėjo nuo MS(0/0/0) iki MS(1,5/2,6/3,4), atitinkamai ilgio, pločio ir storio kryptimis, kai sistemoje naudotas maksimalus PGAD dalelių kiekis.



**3.16 pav.** Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų pradinė susitrauktis ir matmenų stabilumas, kai propilenglikolio kiekis dalimis pagal masę: a) 10; b) 15 ir c) 20. (-----) – griežčiausi reikalavimai matmenų pokyčiams ilgio, pločio ir storio kryptimis pagal LST EN 13165 reikalavimus

**Fig. 3.16.** Initial shrinkage and dimensional stability of paper production waste sludge particles modified polyurethane foam when propylene glycol amount in parts by weight is: a) 10; b) 15 and c) 20. (-----) – the strictest requirements for dimensional changes in the directions of length, width and thickness according to LST EN 13165 requirements

To priežastis yra PGAD dalelių geba skatinti užuomazgų susidarymo procesą, kurio metu susidaro daugiau ir mažesnių uždarytų akučių. Uždarytų akučių kiekio ir jų dydžio poveikis aptartas 3.5 skyriuje. Taip pat galima pastebėti panašią į pradinės susitraukties matmenų stabilumo padidintos temperatūros ir drėgmės aplinkoje rezultatų tendenciją. Gamybos metu PGAD dalelėmis ir 10 dpm RPG modifikuotos poliuretano putos pasižymi uždarytą struktūra, todėl CO<sub>2</sub> dujų liekamasis kiekis, įvykus pradinei susitraukčiai, dalyvauja tolesniame šalinimosi procese matmenų stabilumo padidintoje temperatūroje ir drėgmėje nustatymo metu.

Gera žinoma, jog temperatūra ir difuzijos greitis yra tiesiogiai proporcingi dydžiai, todėl galima pabrėžti, jog, didėjant temperatūrai, didėja CO<sub>2</sub> dujų greitis per akučių sienelės dėl padidėjusios energijos, reikalingos dujų dalelių skverbimuisi iš struktūros į gaminių supančią aplinką. Priešingai 3.16 a paveiksle pateiktiems rezultatams, 3.16 b ir 3.16 c paveikslai rodo, kad, didėjant mažos molekulinės masės RPG kiekiui nuo 15 dpm iki 20 dpm didelės molekulinės masės poliolyje, net ir esant maksimaliam 20 % pagal masę PGAD dalelių kiekiui, galima gauti struktūriškai ir matmenų atžvilgiu stabilias putas, kurių pradinė susitrauktis po 1 dienos po gamybos yra lygi 0 %. 15 dpm ir 20 dpm RPG ir nuo 5 % iki 20 % PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų struktūra yra dalinai uždarytą, todėl egzistuoja mažas liekamasis CO<sub>2</sub> dujų kiekis, kuris, šalindamasis matmenų stabilumo bandymo metu, sukelia matmenų pokyčius. Šie pokyčiai atitinka maksimalius standarto LST EN 13165 reikalavimus, keliamus gamykliniams standiesiems poliuretano putų gaminiams, t. y.  $\leq 1$  % ilgio ir pločio bei  $\leq 4$  % storio kryptimis. Taip pat galima pastebėti, kad, lyginant su kontrolinėmis 15 dpm ir 20 dpm RPG modifikuotomis poliuretano putomis, procentinis matmenų pokytis, esant 5 % PGAD dalelių kiekiui, pakito, atitinkamai nuo MS(0,06/0,06/0,35) iki MS(0,75/1,0/0,51) ir nuo MS(0,03/0,01/0,23) iki MS(0,51/0,88/0,64). Toliau didinant PGAD dalelių kiekį nuo 5 % iki 20 %, matmenų pokytis ilgio, pločio ir storio kryptimis matmenų stabilumo bandymo metu yra nežymus, didžiausią poveikį šio parametro kitimui turi RPG kiekis poliolio mišinyje.

### 3.8. Modifikuotų poliuretano putų drėgminių savybių tyrimai

Naudojant termoizoliacines medžiagas atitvarinėse konstrukcijose, gali pasireikšti vandens poveikis (tiesioginis arba garų pavidalo), nuo kurio intensyvumo priklauso termoizoliacinio sluoksnio fizikinės ir mechaninės savybės. Nuo šių savybių pokyčio priklauso termoizoliacinio sluoksnio panaudojimo sritis, todėl labai svarbu žinoti naudojamos medžiagos drėgmės savybes. 3.7 lentelėje pateiktos

RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų vandens garų varžos faktoriaus ir ilgalaikės vandens sugerties matavimo rezultatų vidutinės vertės, kurios rodo, kad minėtieji parametrai mažėja, didėjant PGAD dalelių kiekiui poliuretano putų sistemose ir RPG kiekiui poliolio mišinyje. Poliolio mišinio modifikavimas RPG lemia kontrolinius poliuretano putų gaminius, pasižyminčius dalinai atvirapore struktūra (3.6 lentelė), todėl vandens garai bandymo metu yra lengviau absorbuojami ir praleidžiami, dėl to stebimas vandens garų varžos faktoriaus mažėjimas bei ilgalaikės vandens sugerties didėjimas, RPG kiekiui didėjant nuo 10 dpm iki 20 dpm.

Taip pat iš 3.7 lentelėje pateiktų rezultatų galima pastebėti, jog 10 dpm RPG ir nuo 5 % iki 20 % PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų pralaidumo vandens garui dydį lemiančio parametro ir vidutinės ilgalaikės vandens sugerties vertės yra panašios su kontrolinių 10 dpm RPG modifikuotų poliuretano putų vidutinėmis vertėmis.

**3.7 lentelė.** Propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų pralaidumo vandens garui ir ilgalaikės vandens sugerties tyrimo rezultatai

**Table 3.7.** Results of water vapour transmission and long – term water absorption of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

Parametras	RPG kiekis, dpm	PGAD dalelių kiekis, masės %				
		0	5	10	15	20
Vandens garų varžos faktorius $\mu$ , b. d.	10	42,9 $\pm 3,6$	43,7 $\pm 2,3$	44,5 $\pm 2,2$	41,3 $\pm 2,0$	44,9 $\pm 3,5$
	15	40,9 $\pm 3,7$	34,4 $\pm 3,8$	33,5 $\pm 1,4$	32,5 $\pm 2,8$	26,2 $\pm 1,2$
	20	39,7 $\pm 4,3$	33,1 $\pm 4,6$	28,8 $\pm 3,0$	25,9 $\pm 3,4$	27,4 $\pm 3,8$
Ilgalaikė vandens sugertis visiškai jame panardinus, tūrio %	10	5,69 $\pm 0,25$	5,63 $\pm 0,37$	5,52 $\pm 0,37$	5,27 $\pm 0,051$	5,35 $\pm 0,39$
	15	6,06 $\pm 0,90$	7,98 $\pm 0,61$	8,40 $\pm 0,65$	8,57 $\pm 0,66$	10,7 $\pm 0,41$
	20	6,03 $\pm 0,096$	8,57 $\pm 0,34$	9,86 $\pm 0,39$	9,67 $\pm 0,43$	9,79 $\pm 0,41$

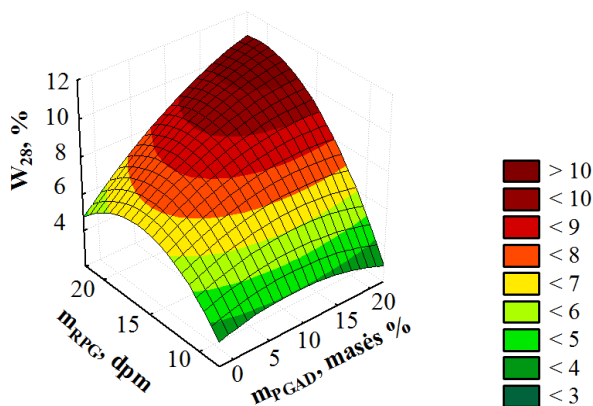
Galima daryti prielaidą, kad tokias vandens garų varžos faktoriaus ir vandens sugerties vertes lemia efektyvus PGAD dalelių padengimas titanato jungiamąja medžiaga, dalelės paviršiuje formuojančia vienos molekulės dydžio sluoksni, lemiantį dalelės ir polimerinės matricos sąveikos intensyvumą. Šiuo atveju dalelė ir

matrica pasižymi geru tarpfaziniu sukibimu, kuris neleidžia dalelės ir polimerinės matricos sąveikos vietoje formuotis plyšiams ir kanalams, pro kuriuos galėtų patekti vandens garai pralaidumo vandens garui bandymo metu ir skverbtis vandens molekulėms ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus bandymo metu.

Kaip stiprumo tyrimų rezultatai parodė, 15 dpm ir 20 dpm RPG ir nuo 5 % iki 20 % modifikuotų poliuretano putų tempimo stipris, didėjant PGAD dalelių kiekiui, mažėja dėl to, jog mažos molekulinės masės difunkcinis RPG lemia trapesnę struktūrą pasižyminčias putas, kurių adhezija kitų paviršių atžvilgiu yra mažesnė.

Pagal 3.7 lentelėje pateiktus rezultatus galima daryti prielaidą, kad PGAD dalelės ir polimerinės matricos sąlyčio vietoje formuojasi erkmės, pro kurias praeina vandens garai, todėl vandens garų varžos faktorius, didėjant PGAD dalelių kiekiui, mažėja. Vandens garų varžos faktorius, lyginant su kontrolinių 15 dpm RPG modifikuotų poliuretano putų, vidutiniškai sumažėjo 15,9 %, 18,1 %, 20,5 % ir 35,9 %, 20 dpm RPG modifikuotų putų – 16,6 %, 27,4 %, 34,8 % ir 31,0 %, atitinkamai, esant 5 %, 10 %, 15 % ir 20 % PGAD dalelių kiekiams.

Ilgalaikė vandens sugertis visiškai jame panardinus 28 paras, lyginant su kontrolinėmis 15 dpm RPG modifikuotomis poliuretano putomis, vidutiniškai padidėjo 31,7 %, 38,6 %, 41,4 % ir 76,6 % ir 20 dpm RPG modifikuotų putų – 42,1 %, 63,5 %, 60,4 % ir 62,4 %, atitinkamai, kintant PGAD dalelių kiekiams nuo 5 % iki 20 %, žingsniu 5 %.



**3.17 pav.** Poliuretano putų ilgalaikės vandens sugerties panardinus jame priklausomybės nuo propilenglikolio ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių kiekių grafinė interpretacija

**Fig. 3.17.** Graphical interpretation of long – term water absorption by total immersion dependence of polyurethane foam on the amounts of propylene glycol and paper production waste sludge particles

Siekiant įvertinti RPG ir PGAD dalelių poveikį ilgalaikiai poliuretano putų vandens sugerčiai, atlikta matematinė ir statistinė analizė, kurios metu gauti rezultatai aprašyti regresine lygtimi (3.6), o grafinė šių rezultatų interpretacija pateikta 3.17 paveiksle.

$$\begin{aligned} \overline{W}_{28} = & -6,02 - 0,579 \cdot m_{PGAD} + 1,59 \cdot m_{RPG} - 0,00573 \cdot m_{PGAD}^2 + \\ & 0,0193 \cdot m_{PGAD} \cdot m_{RPG} - 0,0483 \cdot m_{RPG}^2, \end{aligned} \quad (3.6)$$

čia  $\overline{W}_{28}$  – vidutinė ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus po 28 parų vertė, %;  $m_{PGAD}$  – PGAD dalelių kiekis, masės %;  $m_{RPG}$  – RPG kiekis, dpm. Šios lygties kvadratinis nuokrypis  $S_{\overline{W}_{28}} = 0,705$  %, o koreliacijos santykio kvadratas  $\eta_{\overline{W}_{28}}^2 = 0,855$  .

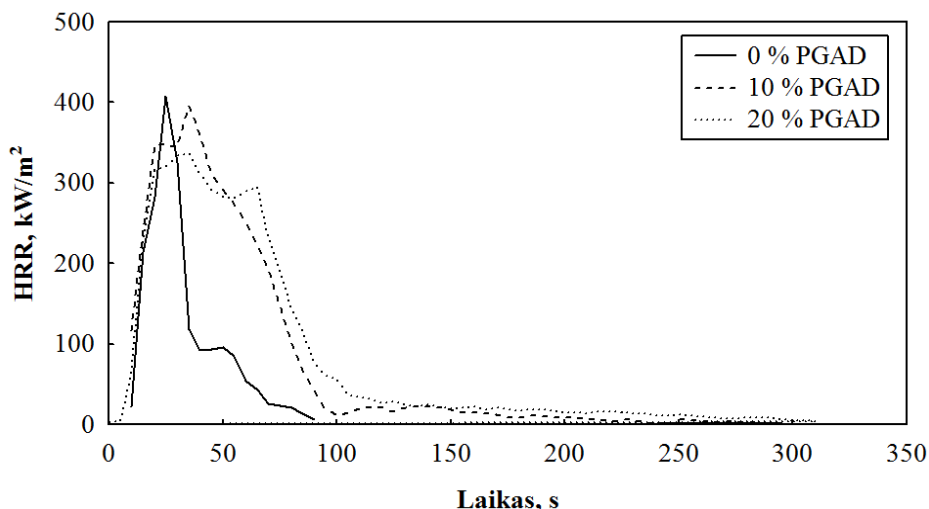
Pasiūlytas modelis (3.6) rodo, kad ilgalaikės vandens sugerties visiškai jame panardinus pokyčius 85,5 % lemia RPG (nuo 10 dpm iki 20 dpm) ir PGAD dalelių (nuo 0 % iki 20 %) kiekių pokyčiai, esant 2.2.3 poskyryje paminėtiems formavimo sudėčiai ir formavimo bei bandymo sąlygų pokyčiams. Pateikta lygtis galioja 4,95–10,3 % ilgalaikės vandens sugerties ribose.

### 3.9. Modifikuotų poliuretano putų degumo, užsidegamumo ir terminio stabilumo tyrimai

Poliuretano putų terminis irimas yra svarbus reiškinys tiek fundamentinės, tiek technologinės perspektyvos atžvilgiu. Irimo procesų tyrimai leidžia nustatyti optimalias sąlygas projektavimo ir gamybos stadijose bei gauti racionaliomis eksploatacinėmis savybėmis pasižyminčius gaminius. Siekiant įvertinti gautų RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų elgseną eksploatacinėmis sąlygomis, atlikti degumo ir užsidegamumo tyrimai.

Pagrindinis ir pats svarbiausias parametras, tiesiogiai lemiantis ugnies dydį bei jos plitimo greitį, medžiagos masės nuostolius, toksinių medžiagų išsiskyrimą, yra šilumos išsiskyrimo greitis (HRR). Rezultatų interpretavimui pasirinkti RPG ir PGAD dalelių kiekiai, kurie turėjo didžiausią poveikį poliuretano putoms. Kontrolinių poliuretano putų ir 20 dpm RPG bei 10 % ir 20 % PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų HRR priklausomybės nuo laiko kreivės pateiktos 3.18 paveiksle.

Galima pastebėti, kad nagrinėjamos poliuretano putos priklauso storus anglinguosius sluoksnius formuojančių medžiagų grupei. Tai reiškia, kad pradinis šilumos išsiskyrimo greičio (HRR) padidėjimas stebimas tol, kol susiformuoja anglingasis sluoksnis, žymiai suvaržantis gaisro plitimą.

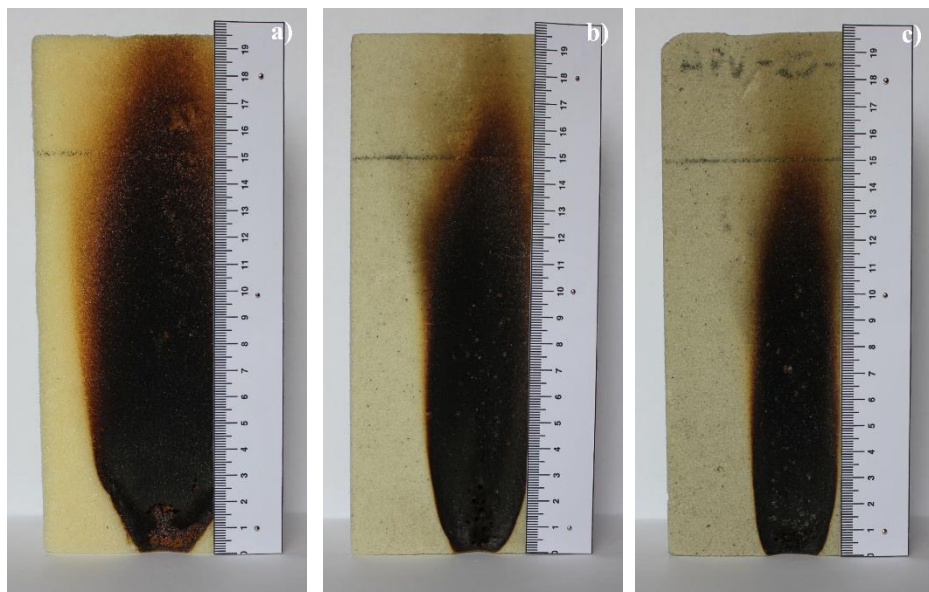


**3.18 pav.** Kontrolinių poliuretano putų ir 10 % bei 20 % pagal masę popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų šilumos išsiskyrimo greičių kreivės

**Fig. 3.18.** Curves of heat release rate of control polyurethane foam and by 10 wt. % and 20 wt. % of paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

Kontrolinėms poliuretano putoms būdingas staigus anglingojo sluoksnio formavimasis, sumažinantis pHRR (būtent 3.18 paveiksle pateiktiems rezultatams) nuo  $408 \text{ kW/m}^2$  iki  $118 \text{ kW/m}^2$  po 25 s, tačiau 20 dpm RPG bei 10 % ir 20 % PGAD dalelėmis modifikuotose poliuretano putose pastebimas lėtas šio sluoksnio formavimasis ir medžiagos degimas, kuriuos lydi papildomos nežymios smailės, atsirandančios dėl anglingajame sluoksnyje susidarančių mikroplyšių, pro kuriuos patenka deguonis. Lėtą anglingojo sluoksnio formavimąsi ir degimą lemia PGAD dalelėse esančio  $\text{CaCO}_3$  skilimas ir  $\text{CO}_2$  dujų išsiskyrimas. Šios dujos slopina liepsnos plitimą medžiagoje, sulėtindamos anglingojo sluoksnio formavimąsi nuo 25 s iki 35 s visoms RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotoms poliuretano putoms (3.18 paveikslas – laikas, kuomet pasiekiamas pHRR). Šį teiginį patvirtina 3.19 paveiksle pateiktos nuotraukos bandinių, kurie buvo veikiami atvira liepsna.

3.8 lentelėje pateiktos vidutinės užsidegamumo, veikiant bandinius atvira liepsna, bandymų rezultatų vertės. Galima pastebėti, kad kuo daugiau PGAD dalelių poliuretano putose, tuo užsidegamumas lėtesnis. Lyginant su kontrolinėmis poliuretano putomis, laikas, reikalingas liepsnai pasiekti 150 mm aukštį, padidėja 2 s 10 % PGAD dalelėmis ir 4 s 20 % PAGD dalelėmis modifikuotose poliuretano putose. Viso to rezultatas – sumažėjęs apanglėjusios dalies aukštis.



**3.19 pav.** Liepsnos aukštis po užsidegamumo bandymų a) kontrolinėse poliuretano putose; b) 10 % pagal masę popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis ir c) 20 % pagal masę popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotose poliuretano putose

**Fig. 3.19.** The height of flame after ignitability tests in a) control polyurethane foam; b) by 10 wt. % of paper production waste sludge particles modified and c) by 20 wt. % of paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

**3.8 lentelė.** Propilenglikolių ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų užsidegamumo, veikiant atvira liepsna, bandymo rezultatų vidutinės vertės

**Table 3.8.** Average values of ignitability tests results of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam under open flame

Parametras	PGAD dalelių kiekis, masės %		
	0	10	20
Laikas, kuomet liepsna pasiekia 150 mm aukštį, s	6±1	8±1	10±1
Apanglėjusios dalies aukštis, mm	187±4	168±4	146±2
Savaiminis užgesimas, pašalinus liepsnos šaltinį, s	—	—	17±1



Taip pat galima pastebėti, kad, esant 20 % PGAD dalelių, poliuretano putos pasižymi savaiminiu užgesimu po 17 s, kuomet pašalinamas liepsnos šaltinis. Tai reiškia, jog didesniu kiekiu PGAD dalelėmis modifikuoti gaminiai nepalaiko degimo ir gali būti laikomi savaime užgesiančiais.

10 % ir 20 % PGAD dalelių padidina poliuretano putų visuminį šilumos išsiskyrimą ( $THR_{vid.}$ ), atitinkamai  $9,7 \text{ MJ/m}^2$  ir  $11,5 \text{ MJ/m}^2$ . Dėl didesnės degimo trukmės padidėja ir vidutinis visuminis dūmų išsiskyrimas ( $TSR_{vid.}$ ) (3.9 lentelė).

Kontrolinių poliuretano putų ir 10 % PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų vidutinis maksimalus šilumos išsiskyrimo greitis ( $pHRR_{vid.}$ ) nepasikeitė, tačiau, padidinus PGAD dalelių kiekį iki 20 %, stebimas  $19 \text{ kW/m}^2$  mažesnis  $pHRR_{vid.}$ . Tai reiškia, kad didesnis PGAD dalelių kiekis sumažina liepsnos plitimo greitį gaisro metu.

**3.9 lentelė.** Propilenglikoliu bei popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų vidutinės degumo charakteristikų vertės

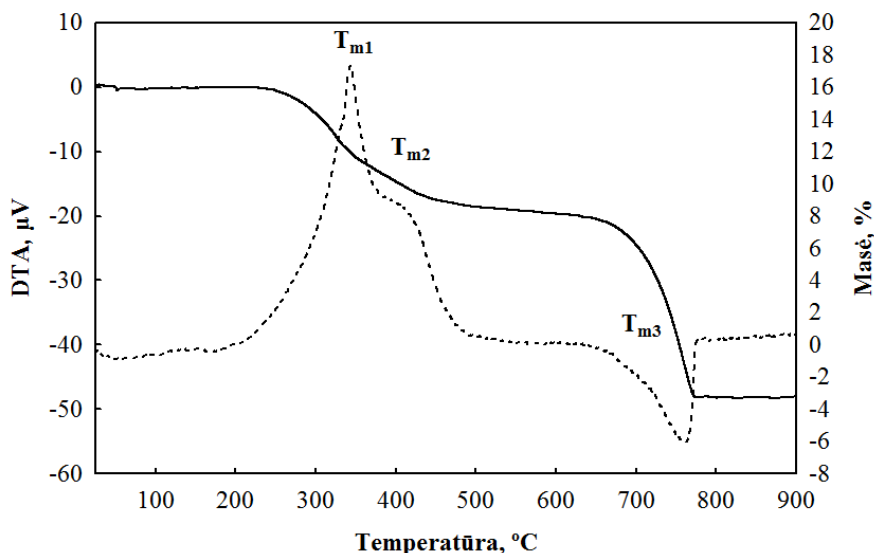
**Table 3.9.** Average values of fire resistance tests of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

Parametras	PGAD dalelių kiekis, masės %		
	0	10	20
$pHRR_{vid.}, \text{ kW/m}^2$	$372 \pm 42$	$373 \pm 49$	$353 \pm 47$
$THR_{vid.}, \text{ MJ/m}^2$	$12,7 \pm 3,4$	$22,4 \pm 0,7$	$24,2 \pm 1,7$
$TSR_{vid.}, \text{ m}^2/\text{m}^2$	$398 \pm 65$	$801 \pm 62$	$951 \pm 69$
$COY_{vid.}, \text{ kg/kg}$	$0,15 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$
$CO_2Y_{vid.}, \text{ kg/kg}$	$4,4 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,2$

Naudojant gaminius tose vietose, kur juos gali pasiekti ugnis, būtina įvertinti degimo produktuose esančių medžiagų – anglies monoksido (CO) ir anglies dioksido ( $CO_2$ ) kiekius degimo metu. Galima pastebėti, kad šių medžiagų kiekiai mažėja, didėjant PGAD dalelių kiekiui. Tai reiškia, kad PGAD dalelės išsiskiriančių dūmų ir dujų mišiniuose degimo metu CO ir  $CO_2$  kiekių nedidina.

Gauti  $pHRR_{vid.}$  ir užsidegamumo bandymų rezultatai rodo, kad PGAD dalelės polimerinėje matricoje ne tik slopina liepsną, bet veikia kaip barjeras liepsnos plitimui ir staigiam šilumos išsiskyrimui dėl užpildo dalelių dehidratacijos reakcijos ir karboksilo grupių, esančių celiuliozėje, irimo, kurių metu išsiskiria nedegios medžiagos, t. y.  $H_2O$  ir  $CO_2$ .

Siekiant išnagrinėti, kokie procesai vyksta medžiagos degimo metu, atlikti terminio stabilumo tyrimai – termogravimetrinė (TGA) ir diferencinė terminė (DTA) analizės normaliomis sąlygomis. PGAD dalelių TGA ir DTA kreivės pateiktos 3.20 paveiksle.



**3.20 pav.** Popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelių, padengtų titanato jungiamąja medžiaga, termogravimetrinės ir diferencinės terminės analizių kreivės.  
(—) – termogravimetrinės analizės kreivė, (-----) – diferencinės terminės analizės kreivė

**Fig. 3.20.** Curves of thermogravimetric and differential thermal analyses for paper production waste sludge particles coupled with titanate coupling agent.  
(—) – thermogravimetric analysis curve, (-----) – differential thermal analysis curve

PGAD dalelių diferencinės terminės analizės kreivė pasižymi dviem pagrindiniais egzoterminiais ( $T_{m1}$  ir  $T_{m2}$ ) ir vienu endoterminiu ( $T_{m3}$ ) efektais, esančiais, atitinkamai 200–350 °C, 360–470 °C ir 650–780 °C temperatūrų intervaluose. Pirmajame egzoterminio intensyvumo  $T_{m1}$  intervale su maksimalia 342,1 °C temperatūra dega PGAD dalelėse esanti organinė dalis, t. y. 200–280 °C vyksta celiuliozės dehidratacija, kuomet celiuliozė virsta bevandene celiulioze, 280–340 °C vyksta celiuliozės depolimerizacija, kurios metu formuojasi lakiosios medžiagos, (~320 °C) bevandenė celiuliozė suyra į dujas ir anglingąsias liekanas, (~319 °C) suyra hemiceliuliozė ir 280–390 °C lignine esančios polimerinės struktūros (Brebu, Vasile 2009). Antrasis egzoterminis efektas  $T_{m2}$  priskiriamas celiuliozės (~366 °C) makromolekulių atsiskyrimui ir tolimesniam lignino 400–440 °C terminiam irimui, kuomet formuojasi fenolių produktai, kuriuose yra –OH grupių (fenoliai, hidroksifenoliai ir t.t.). Šių dviejų egzoterminių procesų metu 200–470 °C temperatūros intervale bandinys praranda ~27,2 % savo masės. Endoterminis

efektas 650–780 °C temperatūrų intervale su 756,3 °C temperatūros maksimumu priskiriamas kalcio karbonato terminiam irimui pagal formulę (3.7), kurio metu bandinys praranda ~3,6 % savo masės.



Galutinis anglingųjų liekanų po bandymo kiekis – 50,6 %. Akivaizdžiu poveikiu pasižymėjusių 20 dpm RPG ir 10 % bei 20 % modifikuotų poliuretano putų terminio stabilumo bandymo metu gautų atitinkamų temperatūrų vertės pateiktos 3.10 lentelėje, TGA ir DTA kreivės 3.21 a ir b paveiksluose.

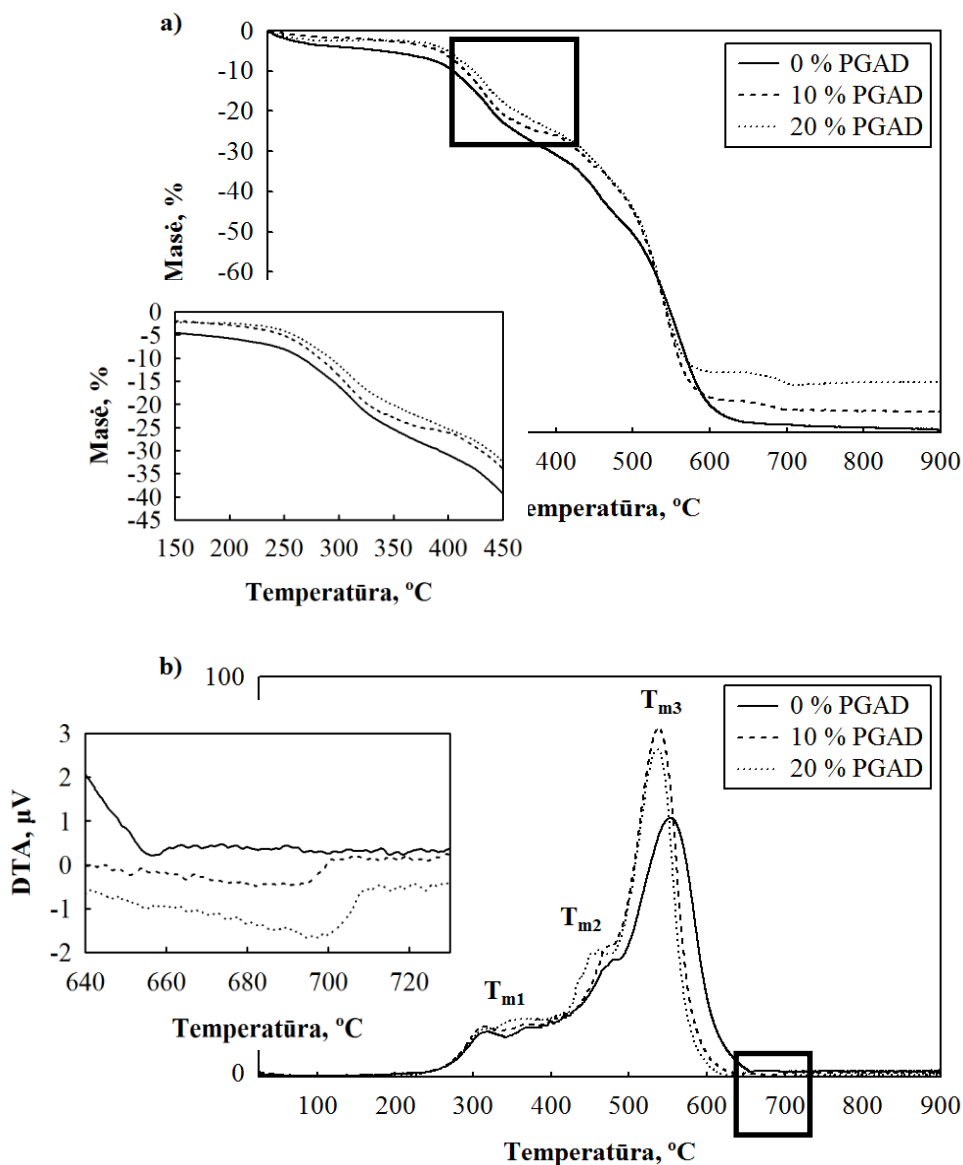
**3.10 lentelė.** Propilenglikolių ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų terminio irimo temperatūrų vertės

**Table 3.10.** Values of thermal degradation temperatures for propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

Parametras	PGAD dalelių kiekis, masės %		
	0	10	20
$T_{pr}$ , °C	286,2	284,0	282,9
$T_{m_1}$ , °C	316,9	312,4	311,8
$T_{m_2}$ , °C	479,9	471,2	459,2
$T_{m_3}$ , °C	549,9	535,1	534,3

3.21 b paveikslas rodo, kad bandiniai, veikiami didėjančia temperatūra, pasižymi vienu pagrindiniu maksimumu ( $T_{m_3}$  – trečioji stadija) ir dviem atbrailomis ( $T_{m_1}$  – pirmoji ir  $T_{m_2}$  – antroji stadijos). Poliuretano putas sudaro tiek kietieji (izocianato ir RPG bei izocianato ir vandens reakcijos), tiek minkštieji segmentai (izocianato ir poliolio reakcija), todėl pirmoji stadija priskiriama kietųjų segmentų, t. y. uretano ir urėja grupių, irimui, kurio metu atsiskiria izocianato ir RPG molekulės. Šių grupių irimas, kai PGAD dalelių kiekis 0 %, 10 % ir 20 %, yra, atitinkamai 228,0–331,4 °C, 234,9–324,6 °C ir 240,3–318,4 °C temperatūrų intervaluose. Pirmosios ir antrosios stadijų intensyvumai išreikšti labai nežymiai, nes šiuose temperatūrų intervaluose vyksta daug įvairių ir persidengiančių ar vienas kitą papildančių procesų.

3.21 b paveiksle matomuose 223,8–366,8 °C ir 212,5–369,4 °C temperatūrų intervaluose, kuomet PGAD dalelių kiekis atitinkamai 10 % ir 20 %, pastebimi 20,8 % ir 21,5 % masės nuostoliai, priskiriami PGAD dalelėse esančios organinės dalies – celiuliozės, hemiceliuliozės ir lignino bei minėtųjų uretano (~200 °C) ir urėja 200–250 °C grupių suirimui (McKenna, Hull 2016).



**3.21 pav.** Propilenglikolių ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų a) termogravimetrinės ir b) diferencinės terminės analizių kreivės

**Fig. 3.21.** Curves of a) thermogravimetric and b) differential thermal analyses for propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

Taip pat šioje stadijoje, nuo 300 °C, prasideda poliesterinių (minkštųjų) segmentų irimas (Mondal, Hu 2007), kuomet vyksta poliesteriniai mainai, kurių metu susidaro cikliniai esterių oligomerai. Intervale nuo 363,0 °C iki 475,5 °C kontrolinėse poliuretano putose su  $T_{m_2} = 479,9$  °C, nuo 398,3 °C iki 466,0 °C su  $T_{m_2} = 471,2$  °C ir nuo 380,1 °C iki 457,2 °C su  $T_{m_2} = 459,2$  °C, atitinkamai 10 % ir 20 % PGAD dalelėmis modifikuotose poliuretano putose vyksta izocianato disociacija į karbodiimidą ir anglies dioksidą.

Trečioji stadija rodo visišką pagrindinių poliuretano putų grandžių suirimą temperatūrų intervale nuo 475,5 °C iki 654,9 °C kontrolinėms poliuretano putoms, nuo 466,0 °C iki 638,3 °C ir nuo 457,2 °C iki 614,8 °C, atitinkamai 10 % ir 20 % PGAD dalelėmis modifikuotoms poliuretano putoms. PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų  $T_{m_3}$  maksimumų intensyvumai yra didesni nei kontrolinių poliuretano putų dėl lignino irimo, kurio smailių aukštis didėja priklausomai nuo PGAD dalelių kiekio poliuretano putose. Kitų autorių, tyrusių nemodifikuotų ir modifikuotų poliuretano putų degumo charakteristikas, 1.9 poskyryje pateikti rezultatai rodo, kad PGAD dalelėmis modifikuotos poliuretano putos pasižymi gana dideliu terminiu stabilumu, esant pastoviam kaitinimo greičiui.

### 3.10. Trečiojo skyriaus išvados

1. Pasiūlytas netiesinės regresijos modelis rodo, kad tariamojo tankio kitimą 95,8 % galima paaiškinti vandens kiekio (nuo 1 dpm iki 6 dpm) pokyčiu 30,1–128,7 kg/m<sup>3</sup> tariamojo tankio ribose. Vertinant tariamojo tankio, pradinės susitraukties bei matmenų stabilumo 70 °C temperatūros ir 90 % santykinės drėgmės aplinkoje vidutines vertes, modifikuotų poliuretano putų gamybai tikslinga naudoti 3,0 dpm vandens.
2. Matmenų atžvilgiu stabilių poliuretano putų gamybai tinkamas grandinės plėtiklis yra propilenglikolis iš rapsų glicerino, kuris dėl dalinai atviraporės struktūros formavimosi panaikina pradinę susitrauktį, sumažina procentinį tiesinių matmenų pokytį ilgio, pločio ir storio kryptimis iki MS(0,03/0,03/0,28), esant 10 dpm kiekiui, iki MS(0,06/0,06/0,35), esant 15 dpm kiekiui ir iki MS(0,03/0,01/0,23), esant 20 dpm kiekiui ir įgalina gauti poliuretano putas, pasižyminčias termoizoliacinėms medžiagoms charakteringu tankiu, kintančiu nuo 40,7 kg/m<sup>3</sup> iki 41,9 kg/m<sup>3</sup>, bei sumažina gamybai skirtą laiką iki 133 s, 124 s ir 118 s, kai RPG kiekis atitinkamai 10 dpm, 15 dpm ir 20 dpm.

3. PGAD dalelių poveikio poliuretano putų tariamajam tankiui tyrimai parodė, kad pasiūlytas netiesinės regresijos modelis paaiškina tariamo tankio kitimą, kurį 84,3 % lemia RPG (nuo 10 dpm iki 20 dpm) ir PGAD dalelių (nuo 0 % iki 20 %) kiekių pokytis. Gautas modelis taikytinas gaminiams, kurių tariamasis tankis kinta nuo 33,9 kg/m<sup>3</sup> iki 70,9 kg/m<sup>3</sup>.
4. Didinant PGAD dalelių kiekį nuo 5 % iki 20 % visose RPG modifikuotose sistemose, poliuretano putų gniuždymo stipris didėja, o tempimo stiprio vertės priklauso nuo PGAD dalelių ir poliuretano putų matricos sąveikos stiprumo, kurį lemia RPG kiekis.
5. Modifikuotų poliuretano putų šilumos laidumo koeficiento prognozavimui pasiūlytas netiesinės regresijos modelis paaiškina šilumos laidumo koeficiento kitimą, kurį 88,6 % lemia RPG (nuo 10 dpm iki 20 dpm), PGAD dalelių (nuo 0 % iki 20 %) kiekių ir išlaikymo po gamybos laikui nuo 1 dienos iki 28 dienų pokytis. Regresinė lygtis taikytina gaminiams, kurių šilumos laidumo koeficientas kinta nuo 0,0253 W/(m·K) iki 0,0359 W/(m·K).
6. PGAD dalelės sukelia papildomus tiesinių matmenų pokyčius 10 dpm RPG modifikuotose poliuretano putose. 15 dpm ir 20 dpm RPG pradinę susitrauktį sumažino iki 0 % nepriklausomai nuo PGAD dalelių kiekio, o matmenų stabilumo padidintos temperatūros ir drėgmės aplinkoje rezultatai parodė, kad gauti gaminiai atitinka standarto LST EN 13165 keliamus reikalavimus ( $\leq 1$  % ilgio, pločio ir  $\leq 4$  % storio kryptimis).
7. RPG ir PGAD dalelėmis modifikuotų poliuretano putų drėgminių savybių tyrimų metu nustatyta, kad:
  - 10 dpm RPG ir nuo 0 % iki 15 % PGAD neturi reikšminio poveikio poliuretano putų vandens sugerties ir vandens garų varžos faktoriaus pokyčiui.
  - 15 dpm ir 20 dpm RPG vidutiniškai padidina vandens sugertį ir vandens garų varžos faktorių atitinkamai nuo ~6 % iki ~10 % ir nuo 40 iki 27.
  - pasiūlytas netiesinės regresijos modelis paaiškina ilgalaikės vandens sugerties kitimą, kurį 85,5 % lemia RPG (nuo 10 dpm iki 20 dpm) ir PGAD dalelių (nuo 0 % iki 20 %) kiekių pokytis. Gautas modelis taikytinas, kuomet ilgalaikė vandens sugertis kinta nuo 4,95 % iki 10,3 %.

8. PGAD dalelės, jų aglomeratai ir jose esančio  $\text{CaCO}_3$  vienas iš skilimo produktų –  $\text{CO}_2$  – slopina liepsnos plitimą bandinyje, lėtindami anglingojo sluoksnio medžiagoje formavimąsi nuo 25 s iki 35 s ir sumažindami didžiausią šilumos išsiskyrimo greitį nuo  $372 \text{ kW/m}^2$  iki  $353 \text{ kW/m}^2$  bei anglies monoksido ir anglies dioksido kiekius atitinkamai 13,3 % ir 29,5 %.





---

## Bendrosios išvados

1. Tariamajo tankio verčių priklausomybė nuo vandens kiekio gali būti aprašoma regresine lygtimi, leidžiančia prognozuoti standžiųjų poliuretano putų vidutinės tariamajo tankio vertes vandens kiekiui kintant nuo 1,0 dpm iki 6,0 dpm. Gaunami gaminiai pasižymi tariamuoju tankiu, kintančiu nuo  $25,2 \text{ kg/m}^3$  iki  $124 \text{ kg/m}^3$ , pradine susitrauktimi ir matmenų stabilumu  $70^\circ\text{C}$  temperatūros ir 90 % drėgmės sąlygomis ( $0,3 \leq MS \leq 9$ ) % ilgio ir pločio bei ( $0,5 \leq MS \leq 16$ ) % storio kryptimis.
2. Matmenų atžvilgiu stabilių poliuretano putų iš rapsų aliejaus poliolių gamybai tikslinga naudoti nuo 10 dpm iki 20 dpm kiekius propilenglikolio iš rapsų glicerino, kuris lemia gaminius, pasižyminčius nuo 0 % iki 0,8 % ilgio ir pločio bei nuo 0,2 % iki 1 % storio kryptimis pradine susitrauktimi ir matmenų stabilumu  $70^\circ\text{C}$  temperatūros ir 90 % drėgmės sąlygomis. Tokių gaminių tariamasis tankis kinta  $40,7\text{--}42,1 \text{ kg/m}^3$  ribose, o gniuždymo stipris yra nuo 185 kPa iki 197 kPa.
3. Titanato jungiamoji medžiaga, formuodama vienos molekulės dydžio sluoksnį PGAD dalelės paviršiuje, sumažina mišinių dinaminę klampą vidutiniškai 2,3 karto, esant didžiausiam 20 % PGAD dalelių kiekiui poliolio ir RPG mišinyje.

4. PGAD dalelės formuoja dalinai uždaroporę, mažesnėmis akutėmis pasižymintį, struktūrą ir lemia poliuretano putų iš rapsų aliejaus poliolų fizikines ir mechanines savybes. Gaunamos RPG ir PGAD modifikuotos matmenų atžvilgiu stabilios poliuretano putos, kurių tankis kinta  $40\text{--}50\text{ kg/m}^3$  ribose, gniuždymo stipris – nuo 193 kPa iki 243 kPa, šilumos laidumo koeficientas –  $0,0349\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  iki  $0,0359\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , ilgalaikė vandens sugertis visiškai jame panardinus – nuo 6 % iki 11 % ir vandens garų varžos faktorius – nuo 26,2 iki 40,9.
5. Modifikuotas poliuretano putas veikiant atvira liepsna dėl nedegių medžiagų ( $\text{H}_2\text{O}$  ir  $\text{CO}_2$ ) išsiskyrimo PGAD dalelės ir jų aglomeratai atlieka barjero liepsnos plitimui ir staigiam šilumos išsiskyrimui funkciją, todėl gaminiai pasižymi lėtesniu degimu. Kai poliuretano putose naudojamas 20 % PGAD dalelių kiekis, šilumos išsiskyrimo greitis vidutiniškai sumažėja 5,1 %, anglies monoksido ir anglies dioksido kiekiai atitinkamai vidutiniškai sumažėja 13,3 % ir 29,5 %.

---

## Rekomendacijos

1. Maišant žaliavų mišinį išpurškiamojo termoizoliacinio sluoksnio, sluoksnio sluoksniuotųjų konstrukcijų, plokščių su difuzijai nelaidžia danga ar be jos gamybai, rekomenduojamas komponentų A ir B santykis:
  - kai poliolio mišinyje naudojamas 10 dpm RPG ir 5 %, 10 %, 15 % ir 20 % PGAD dalelių kiekiai, atitinkamai (1:1,4), (1:1,2), (1:1,1) ir (1:1);
  - kai poliolio mišinyje naudojamas 15 dpm RPG ir 5 %, 10 %, 15 % ir 20 % PGAD dalelių kiekiai, atitinkamai (1:1,6), (1:1,3), (1:1,2) ir (1:1,05);
  - kai poliolio mišinyje naudojamas 20 dpm RPG ir 5 %, 10 %, 15 % ir 20 % PGAD dalelių kiekiai, atitinkamai (1:1,7), (1:1,5), (1:1,3) ir (1:1,1).
2. Savybių atžvilgiu stabilaus termoizoliacinio sluoksnio iš poliuretano putų gamybai ir panaudojimui pastatų atitvarų šilumos izoliacijai tikslinga naudoti:
  - nuo 5 % iki 10 % PGAD dalelių ir nuo 10 dpm iki 20 dpm RPG kiekius išpurškiamojo sluoksnio gamybai;
  - nuo 5 % iki 20 % PGAD dalelių ir 15 dpm RPG kiekius standžiųjų poliuretano putų su dujų difuzijai nelaidžia danga ir frezuotomis įlaidomis bei sluoksniuotųjų konstrukcijų gamybai;
  - nuo 5 % iki 20 % PGAD dalelių ir nuo 15 dpm iki 20 dpm RPG kiekius standžiųjų poliuretano putų be dangos su frezuotomis įlaidomis gamybai.



---

## Literatūra ir šaltiniai

2006/12/EC (DEPC). 2006. *Directive on Waste*. Official Journal of the European Union. 13 p.

2008/98/EC (DW). 2008. *Directive on Waste*. Official Journal of the European Union. 28 p.

Agarry, S. E.; Latinwo, G. K.; Afolabi, T. J.; Kareem, S. A. 2015. Model predictive performance of filled flexible polyurethane foam, *American Journal of Polymer Science* 5(1): 1–9.

Ahmed, K. 2014. Synergistic effect of industrial waste in high density polyethylene, *Journal of Materials and Environmental Science* 5(3): 849–858.

Alam, M.; Akram, D.; Sharmin, E.; Zafar, F.; Ahmad, S. 2014. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: a review article, *Arabian Journal of Chemistry* 7: 469–479.

Anderse, S. O.; Brack, D.; Depledge, J. 2014. *A global response to HFCs through fair and effective ozone and climate policies*. Chatham House. 50 p.

Arena, U. 2015. From waste-to-energy to waste-to-resources: the new role of thermal treatments of solid waste in the recycling society, *Waste Management* 37: 1–2.

*ASTM D7487:2013 Standard practice for polyurethane raw materials: polyurethane foam cup test*. West Conshohocken, 2013. 5 p.

Badri, K. H.; Ahmad, S. H.; Zakaria, S. 2001. Production of a high-functionality RBD palm kernel oil-based polyester polyol, *Journal of Applied Polymer Science* 81: 384–389.

- Badhe, Y.; Balasubramanian, K.; Singh, M.; Aswathy, A. 2015. Nano-engineered hybrid hydroxyapatite-grafted biocomposites for *Euspira pulchella* mimicking through chaotic flow regimes, *RSC Advances* 5(19): 14712–14719.
- Bai, J.; Chaipanich, A.; Kinuthia, J. M.; O'Farrell, M.; Sabir, B. B.; Wild, S.; Lewis, M. H. 2003. Compressive strength and hydration of wastepaper sludge ash-ground granulated blastfurnace slag blended pastes, *Cement and Concrete Research* 33(8): 1189–1202.
- Bajpai, P. 2015. Management of Pulp and Paper Mill Waste, in: *Bajpai P. Generation of waste in pulp and paper mills*, Springer International Publishing, 9–17.
- Banfill, P.; Frias, M. 2007. Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge, *Cement and Concrete Research* 37(2): 184–190.
- Bao, T.; Chen, T.; Wille, M. L.; Chen, D.; You, S.; Bian, J.; Qing, C.; Wu, W.; Frost, R. L. 2016. Production of zeolite composite filters using waste paper pulp as slow release carbon source and performance investigation in a biological aerated filter, *Journal of Water Process Engineering* 9: 38–46.
- Bolaji, B. O.; Huan, Z. 2013. Ozone depletion and global warming: case for the use of natural refrigerant – a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18: 49–54.
- Brebu, M.; Vasile, C. 2009. Thermal degradation of lignin – a review, *Cellulose Chemistry and Technology* 44(9): 353–363.
- Campanella, A.; Bonnaillie, L. M.; Wool, R. P. 2009. Polyurethane foams from soyoil-based polyols, *Journal of Applied Polymer Science* 112(4): 2567–2578.
- Chen, H. B.; Wang, Y. Z.; Schiraldi, D. A. 2014. Preparation and flammability of poly(vinyl alcohol) composite aerogels, *ACS Applied Materials and Interfaces* 6(9): 6790–6796.
- Choe, K. H.; Soo, D. L.; Seo, W. J.; Kim, W. N. 2004. Properties of rigid polyurethane foams with blowing agents and catalysts, *Polymer Journal* 36(5): 368–373.
- Ciecierska, E.; Jurek – Kowalska, M.; Bazarnik, P.; Gloc, M.; Kulesza, M.; Kowalski, M.; Krauze, S.; Lewandowska, M. 2016. Flammability, mechanical properties and structure of rigid polyurethane foams with different types of carbon reinforcing materials, *Composite Structures* 140: 67–76.
- Cusidó, J. A.; Cremades, L. V.; Soriano, C.; Devant, M. 2015. Incorporation of paper sludge in clay brick formulation: ten years of industrial experience, *Applied Clay Science* 108: 191–198.
- Dai, C.; Zhang, C.; Huang, W.; Chang, K – C.; Lee, L. J. 2013. Thermoplastic polyurethane microcellular fibers via supercritical carbon dioxide based extrusion foaming, *Polymer Engineering and Science*, 53(11): 2360–2369.
- Datta, J.; Głowińska, E. 2014. Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propane-1,2-diol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes, *Industrial Crops and Products* 61: 84–91.

David, J.; Vojtová, L.; Bednařík, K.; Kučerík, J.; Vávrová, M.; Jančař, J. 2009. Development of novel environmental friendly polyurethane foams, *Environmental Chemistry Letters* 8(4): 381–385.

Europos Sąjungos Taryba (EST). 2006. *ES darnaus vystymosi strategija*: Pranešimas, Briuselis. Belgija. 29 p.

Espadas – Escalante, J. J.; Avilés, F.; Gonzalez – Chi, P. I.; Oliva, A. 2016. Thermal conductivity and flammability of multiwall carbon nanotube/polyurethane foam composites, *Journal of Cellular Plastics* 53(2): 215–230.

European Commission (EC). 2013. *Best available techniques (BAT)*: Reference document for the production of pulp, paper and board, Institute for Prospective Technological Studies, Seville, Spain. 506 p.

Fan, H.; Tekeei, A.; Suppes, G. J.; Hsieh, F. H. 2012. Physical properties of soy-phosphate polyol-based rigid polyurethane foam, *International Journal of Polymer Science* 2012: 1–8.

Feinle, A.; Hüsing, N. 2015. Mixed metal oxide aerogels from tailor-made precursors, *The Journal of Supercritical Fluids* 106: 2–8.

Feng, F.; Qian, L. 2014. The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams, *Polymer Composites* 35(2): 301–309.

Ferrándiz – Mas, V.; Bond, T.; García – Alcocel, E.; Cheeseman, C. R. 2014. Lightweight mortars containing expanded polystyrene and paper sludge ash, *Construction and Building Materials* 61: 285–292.

Ferreiro, S.; Blasco, T.; Sánchez de Rojas, M. I.; Frias, M. 2009. Influence of activated art paper sludge-lime ratio on hydration kinetics and mechanical behavior in mixtures cured at 20°C, *Journal of the American Ceramic Society* 92(12): 3014–3021.

Fieback, T.; Michaeli, W.; Latz, S.; Mondéjar, M. E. 2011. Sorption and swelling measurements of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on polyol for their use as blowing agents in a new PU foaming process device, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(12): 7631–7636.

Firdaus, F. E. 2011. Chain extender on property relationships of polyurethane derived from soybean oil, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering* 5(9): 758–761.

Frías, M.; García, R.; Vigil, R.; Ferreiro, S. 2008. Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary cementing material, *Applied Clay Science* 42(2): 189–193.

Frías, M.; Rodríguez, O.; Sánchez de Rojas, M. I. 2015. Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review, *Construction and Building Materials* 74: 37–48.

Frías, M.; Vigil, R.; García, R.; Rodríguez, O.; Goñi, S.; Vegas, I. 2012. Evolution of mineralogical phases produced during the pozzolanic reaction of different metakaolinite by-products: influence of the activation process, *Applied Clay Science* 56: 48–52.

Fridrihsone, A.; Stirna, U.; Lazdina, B.; Misane, M.; Vilsone, D. 2013. Characterization of polyurethane networks structure and properties based on rapeseed oil derived polyol, *European Polymer Journal* 46: 1204–1214.

Gallardo, F.; Bravo, C.; Briceño, G.; Diez, M. C. 2010. Use of sludge from kraft mill wastewater treatment as improver of volcanic soils: effect on soil biological parameters, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 10(1): 48–61.

Gallardo, F.; Cea, M.; Tortella, G. R.; Diez, M. C. 2012. Effect of pulp mill sludge on soil characteristics, microbial community and vegetal production of *Lotium perenne*, *Journal of Environmental Management* 95: 193–198.

Galvão, A. C. P.; Farias, A. C. M.; Mendes, J. U. I. 2015. Characterization of waste of soda-lime glass generated from lapping process to reuse as filler in composite materials as thermal insulation, *Cerâmica* 61: 367–373.

García, T.; Vigil de la Villa, T.; Vegas, I.; Frías, M.; Sánchez de Rojas, M. I. 2008. The pozzolanic properties of paper sludge waste, *Construction and Building Materials* 22: 1484–1490.

General Assembly. 2015. *Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development*. New York, USA. 35 p.

Głowińska, E.; Datta, J. 2015. Structure, morphology and mechanical behaviour of novel bio-based polyurethane composites with microcrystalline cellulose, *Cellulose* 22(4): 2471–2481.

Głowińska, E.; Datta, J. 2016. Bio polyurethane composites with high content of natural ingredients: hydroxylated soybean oil based polyol, bio glycol and microcrystalline cellulose, *Cellulose* 23(1): 581–592.

Gluth, G. J. G.; Lehmann, C.; Rübner, K.; Kühne, H. C. 2014. Reaction products and strength development of wastepaper sludge ash and the influence of alkalis, *Cement and Concrete Composites* 45: 82–88.

Grolier, J – P. E.; Randzio, S. L. 2012. Simple gases to replace non-environmentally friendly polymer foaming agents. A thermodynamic investigation, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 46: 42–56.

Gu, R.; Sain, M. M. 2013. Effects of wood fiber and microclay on the performance of soy based polyurethane foams, *Journal of Polymers and the Environment* 21(1): 30–38.

Guler, T.; Tayfun, U.; Bayramli, E.; Dogan, M. 2017. Effect of expandable graphite on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite & hydromagnesite mineral, *Thermochimica Acta* 647: 70–80.

Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. 2002. Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil, *Journal of Polymers and the Environment* 10: 49–52.

Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z. 2000. Rigid polyurethane foams based on soybean oil, *Journal of Applied Polymer Science* 77(2): 467–473.



Gupta, R. K.; Ionescu, M.; Wan, X.; Radojicic, D.; Petrović, Z. S. 2015. Synthesis of novel limonene based mannich polyol for rigid polyurethane foams, *Journal of Polymers and the Environment* 23: 261–268.

Gupta, R. K.; Ionescu, M.; Wan, X.; Radojicic, D.; Petrović, Z. S. 2014. Novel renewable polyols based on limonene for rigid polyurethane foams, *Journal of Polymers and the Environment* 22: 304–309.

Haddar, M.; Elloumi, A.; Koubaa, A.; Bradai, C.; Migneault, S.; Elhalouani, F. 2016. Effect of high content of deinking paper sludge (DPS) on the reinforcement of HDPE, *Journal of Polymers and the Environment* 25(3): 617–627.

Han, M. S.; Choi, S. J.; Kim, J. M.; Kim, Y. H.; Kim, W. N. 2009. Effect of silicone surfactant on the cell size and thermal conductivity of rigid polyurethane foams by environmentally friendly blowing agents, *Macromolecular Research* 17(1): 44–50.

Han, M. S.; Kim, Y. H.; Han, S. J.; Choi, S. J.; Kim, S. B.; Kim, W. N. 2008. Effects of a silane coupling agent on the exfoliation of organoclay layers in polyurethane/organoclay nanocomposite foams?, *Journal of Applied Polymer Science* 110: 376–386.

Harrison, M. W. 1990. *Statistical methods for engineers and scientists*. Teksasas: McGraw – Hill. 640 p.

Hatakeyama, H.; Marusawa, T.; Hatakeyama, T. 2011. Soft-type polyurethane foams derived from molasses, *Journal of Materials Science* 46(23): 7475–7481.

Hejna, A.; Kirpluks, M.; Kosmela, P.; Cabulis, U.; Haponiuk, J.; Piszczyk, Ł. 2017. The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, *Industrial Crops and Products* 95: 113–125.

Hong, J. Y.; Sohn, E. H.; Park, S.; Park, H. S. 2015. Highly-efficient and recyclable oil absorbing performance of functionalized graphene aerogel, *Chemical Engineering Journal* 269: 229–235.

Hsiang, H. I.; Chen, C. C.; Tsai, J. Y. 2005. Dispersion of nonaqueous Co<sub>2</sub>Z ferrite powders with titanate coupling agent and poly(vinyl butyral), *Applied Surface Science* 245: 252–259.

Huang, P.; Fan, M. 2016. Development of fracture free clay-based aerogel: formulation and architectural mechanisms, *Composites Part B: Engineering* 91: 169–175.

Ionescu, M. 2005. *Chemistry and technology of polyols for polyurethane*. Shawbury: Rapra technology limited. 605 p.

Ionescu, M.; Wan, X.; Bilic, N.; Petrovic, Z. S. 2012. Polyols and rigid polyurethane foams from cashew nut shell liquid, *Journal of Polymers and the Environment* 20: 647–658.

ISO 5660-1:2015 *Reaction to fire tests – heat release, smoke production and mass loss rate – part 1: heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*. Geneva, 2015. 55 p.

- Janik, H.; Sienkiewicz, M.; Kucinska – Lipka, J. 2014. Polyurethanes, in: *Handbook of thermoset plastics, third ed.*, Elsevier, 253–295.
- Jarfelt, U.; Ramnäs, O. 2006. *Thermal conductivity of polyurethane foam – bets performance*, 10<sup>th</sup> International Symposium on District Heating and Cooling: September 3–5, 2006, Göteborg, Sweden.
- Jiao, C.; Zhao, X.; Song, W.; Chen, X. 2015. Synergistic flame retardant and smoke suppression effects of ferrous powder with ammonium polyphosphate in thermoplastic polyurethane composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 120: 1173–1181.
- Jin, C.; Han, S.; Li, J.; Sun, Q. 2015. Fabrication of cellulose-based aerogels from waste newspaper without any pretreatment and their use for absorbents, *Carbohydrate Polymers* 123: 150–156.
- Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. 2013. Surface modification of inorganic particles for development of organic-inorganic nanocomposites – A review, *Progress in Polymer Science* 38: 1232–1261.
- Kausar, A. 2014. Poly(methyl methacrylate)/poly(urethane-urea)-based nanocellular foams reinforced with kaolin, *Journal of Composite Materials* 0(0): 1–10.
- Kim, C.; Youn, J. R. 2000. Environmentally friendly processing of polyurethane foam for thermal insulation, *Polymer – Plastics Technology and Engineering*, 39(1): 163–185.
- Kim, S. H.; Kim, B. K. 2008. Effect of isocyanate index on the properties of rigid polyurethane foams blown by HFC 365mfc, *Macromolecular Research* 16(5): 467–472.
- Kingston, C.; Zepp, R.; Andrady, A.; Boverhof, D.; Fehir, R.; Hawkins, D.; Roberts, J.; Sayre, P.; Shelton, B.; Sultan, Y.; Vejins, V.; Wohlleben, W. 2014. Release characteristics of selected carbon nanotube polymer composites, *Carbon* 68: 33–57.
- Kirpluks, M.; Cabulis, U.; Avots, A. 2016. Flammability of bio-based rigid polyurethane foam as sustainable thermal insulation material in: *Insulation Materials on Context of Sustainability*, Intech, 85–106.
- Kirpluks, M.; Cabulis, U.; Kurańska, M.; Prociak, A. 2013. Three different approaches for polyol synthesis from rapeseed oil, *Key Engineering Materials* 559: 69–74.
- Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Curtis, J. M. 2013. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols, *Progress in Organic Coatings* 76: 1151–1160.
- Kurańska, M.; Cabulis, U.; Auguścik, M.; Prociak, A.; Ryszkowska, J.; Kirpluks, M. 2016. Bio-based polyurethane-polyisocyanurate composites with an intumescent flame retardant, *Polymer Degradation and Stability* 127: 11–19.
- Kurańska, M.; Prociak, A. 2015. Flax fibres as natural filler for rigid polyurethane-polyisocyanurate foams based on bio-polyol from rapeseed oil, *Technical Transactions* 112: 47–54.
- Kurańska, M.; Prociak, A. 2016. The influence of rapeseed oil-based polyols on the foaming process of rigid polyurethane foams, *Industrial Crops and Products* 89: 182–187.

Kurańska, M.; Prociak, A.; Cabulis, U.; Kirpluks, M.; Ryszkowska, J.; Auguścik, M. 2017. Innovative porous polyurethane-polyisocyanurate foams based on rapeseed oil and modified with expandable graphite, *Industrial Crops and Products* 95: 316–323.

Kwon, O. J.; Oh, S. T.; Lee, S. D.; Lee, N. R.; Shin, C. H.; Park, J. S. 2007. Hydrophilic and flexible polyurethane foams using sodium alginate as polyol: effects of PEG molecular weight and cross-linking agent content on water absorbency, *Fibers and Polymers* 8(4): 347–355.

Lan, Z.; Daga, R.; Whitehouse, R.; McCarhy, S.; Schmidt, D. 2014. Structure – properties relations in flexible polyurethane foams containing a novel bio-based crosslinker, *Polymer*, 55(11): 2635–2644.

Laprand, A.; Boisson, F.; Delolme, F.; Méchin, F.; Pascault, J. P. 2005. Reactivity of isocyanates with urethanes: conditions for allophanate formation, *Polymer Degradation and Stability* 90(2): 363–373.

Latinwo, G. K.; Aribike, D. S.; Oyekunle, L. O.; Susu, A. A.; Kareem, S. A. 2010. Effects of calcium carbonate of different compositions and particle size distributions on the mechanical properties of flexible polyurethane foam, *Nature and Science* 8(9): 92–101.

Lee, J. M.; Kim, S. H.; Jeong, H. Y.; Ahn, N. R.; Roh, H. G.; Cho, J. W.; Chun, B. C.; Oh, S. T.; Park, J. S. 2014. Preparation and characterization of polyurethane foam using a PLA/PEG polyol mixture, *Fibers and Polymers* 15(7): 1349–1356.

Li, Y.; Luo, X.; Hu, S. 2015. *Polyols and polyurethanes from vegetable oils and their derivatives*, Springer International Publishing: New York, USA.

Li, W.; Ryan, A. J. 2002. Effect of chain extenders on the morphology development in flexible polyurethane foam, *Macromolecules* 35: 6306–6312.

Lietuvos Respublikos Vyriausybė (LRV). 2011. *Dėl nacionalinės darnaus vystymosi strategijos patvirtinimo ir įgyvendinimo*: Nutarimas su 2011 m. pakeitimais, Vilnius, Lietuva. 85 p.

Lim, H.; Kim, S. H.; Kim, B. K. 2008. Effect of silicone surfactant in rigid polyurethane foams, *Express Polymer Letters* 2(3): 194–200.

Lin, Y.; Hsieh, S.; Huff, H. E. 1997. Water-blown flexible polyurethane foam extended with biomass materials, *Applied Polymer Science* 65(4): 695–703.

Lin, Y.; Zhou, S.; Li, F.; Lin, Y. 2012. Utilization of municipal sewage sludge as additive for the production of eco-cement, *Journal of Hazardous Materials* 213–214: 457–465.

Log, Y.; Zheng, L.; Gu, Y.; Lin, H.; Xie, X. 2014. Carbon dioxide adduct from polypropylene glycol grafted polyethyleneimine as a climate-friendly blowing agent for polyurethane foams, *Polymer*, 55(25): 6494–6503.

LST EN 1097-3:2002 *Užpildų mechaninių ir fizikinių savybių nustatymo metodai. 3 dalis. Piltinio tankio ir tuštymėjimo nustatymas*. Vilnius, 2002. 14 p.

LST EN 12085:2013 *Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Bandinių ilginių matmenų nustatymas*. Vilnius, 2013. 9 p.

*LST EN 12086:2013 Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Pralaidumo vandens garui nustatymas.* Vilnius, 2013. 17 p.

*LST EN 12087:2013 Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Ilgalaikės vandens sugerties panardinus jame nustatymas.* Vilnius, 2013. 13 p.

*LST EN 12667:2002 Šiluminės statybinių medžiagų ir gaminių savybės. Šiluminės varžos nustatymas apsaugotos karštosios plokštės ir šilumos srauto matuoklio metodais. Didelės ir vidutinės šiluminės varžos gaminiai.* Vilnius, 2002. 42 p.

*LST EN 13820:2004/P:2006 Statybinės termoizoliacinės medžiagos. Organinės dalties nustatymas.* Vilnius, 2006. 9 p.

*LST EN 1602:2013 Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Tariojo tankio nustatymas.* Vilnius, 2013. 8 p.

*LST EN 1604:2013 Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Matmenų stabilumo nurodytomis temperatūros ir drėgmės sąlygomis nustatymas.* Vilnius, 2013. 10 p.

*LST EN 1607:2013 Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Statmeno paviršiams tempimo stiprio nustatymas.* Vilnius, 2013. 10 p.

*LST EN 196-6:2010 Cemento bandymo metodai. 6 dalis. Smulkumo nustatymas.* Vilnius, 2010. 18 p.

*LST EN 826:2013 Statybiniai termoizoliaciniai gaminiai. Elgsenos gniuždant nustatymas.* Vilnius, 2013. 13 p.

*LST EN ISO 4590:2016 Standieji akytieji plastikai. Atvirųjų ir uždaryjų akučių procentinės tūrio dalties nustatymas.* Vilnius, 2016. 24 p.

*LT EN ISO 11925-2:2010 Reakcijos į ugnį bandymai. Gaminių užsidegamumas tiesiogiai veikiant liepsna. 2 dalis. Bandymas pavieniu liepsnos šaltiniu.* Vilnius, 2010. 30 p.

Ma, S. R.; Shi, L. Y.; Feng, X.; Yu, W. J.; Lu, B. 2005. Graft modification of ZnO nanoparticles with silane coupling agent KH570 in mixed solvent, *Journal of Shanghai University* 12: 278–282.

Madbouly, S. A.; Zhang, C.; Kessler, M. R. 2016. *Bio-based plant oil polymers and composites.* Oxford: Elsevier. 2017 p.

Marhoon, I. I. 2016. Effect of silica-fume microparticles on rigid polyurethane foam properties, *International Journal of Scientific and Technology Research* 5(7): 96–100.

Martínez, C.; Cotes, T.; Corpas, F. A. 2012. Recovering wastes from the paper industry: development of ceramic materials, *Fuel Processing Technology* 103: 117–124.

McKenna, S. T.; Hull, T. R. 2016. The fire toxicity of polyurethane foams, *Fire Science Reviews* 5(3): 1–27.

Melo, C. R.; Angioletto, E.; Riella, H. G.; Peterson, M.; Rocha, M. R.; Melo, A. R.; Silva, L.; Strugale, S. 2012. Production of metakaolin from industrial cellulose waste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109(3): 1341–1345.

- Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S. 2014. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia* 10: 1692–1704.
- Modesti, M.; Lorenzetti, A. 2002. Halogen-free retardant for polymeric foams, *Polymer Degradation and Stability* 78(1): 167–173.
- Mondal, S.; Hu, J. L. 2007. Influence of hard segment on thermal degradation of thermoplastic segmented polyurethane for textile coating application, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 46: 37–41.
- Mosiewicki, M. A.; Dell'Arciprete, G. A.; Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E. 2009. Polyurethane foams obtained from castor oil-based polyol and filled with wood flour, *Journal of Composite Materials* 43(25): 3057–3072.
- Motahari, S.; Motlagh, G. H.; Moharramzadeh, A. 2015. Thermal and flammability properties of polypropylene/silica aerogel composites, *Journal of Macromolecular Science, Part B* 54(9): 1081–1091.
- Mozaffari, E.; O'Farrell, M.; Kinuthia, J. M.; Wild, S. 2006. Improving strength development of wastepaper sludge ash by wet-milling, *Cement and Concrete Composites* 28(2): 144–152.
- Mullin, J. W. 2001. *Crystallization*, Butterworth-Heinemann: Oxford, England. 594 p.
- Mun, S. P.; Ahn, B. J. 2001. Chemical conversion of paper sludge incineration ash into synthetic zeolite, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 7(5): 292–298.
- Narine, S. S.; Kong, Z.; Bouzidi, L.; Sporns, P. 2007. Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II. Foams, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 84: 65–72.
- Nunez, E. E.; Polychronopoulou, K.; Polycarpou, A. A. 2010. Lubricity effect of carbon dioxide used as environmentally friendly refrigerant in air-conditioning and refrigeration compressors, *Wear* 270: 46–56.
- Oh, S. T.; Kim, W. R.; Kim, S. H.; Chung, Y. C.; Park, J. S. 2011. The preparation of polyurethane foam combined with pH-sensitive alginate/bentonite hydrogel for wound dressing, *Fibers and Polymers* 12(2): 159–165.
- Park, D. H.; Park, G. P.; Kim, S. H.; Kim, W. N. 2013. Effects of isocyanate index and environmentally-friendly blowing agents on the morphological, mechanical, and thermal insulating properties of polyisocyanurate-polyurethane foams, *Macromolecular Research* 21(8): 852–859.
- Pawar, M. S.; Kadam, A. S.; Singh, P. C.; Kusumkar, V. V.; Yemul, O. S. 2016. Rigid polyurethane foams from cottonseed oil using bio-based chain extenders: a renewable approach, *Iranian Polymer Journal* 25: 59–68.
- Pawlik, K.; Prociak, A. 2011. Influence of pal oil-based polyol on the properties of flexible polyurethane foams, *Journal of Polymers and the Environment* 20(2): 438–445.

- Peyronnard, O.; Benzaazoua, M. 2011. Estimation of the cementitious properties of various industrial by-products for applications requiring low mechanical strength, *Resources, Conservation and Recycling* 56(1): 22–33.
- Pillai, P. K. S.; Li, S.; Bouzidi, L.; Narine, S. S. 2016. Metathesized palm oil: fractionation strategies for improving functional properties of lipid-based polyols and derived polyurethane foams, *Industrial Crops and Products* 84: 273–283.
- Pratondo, E.; Hanggoro, A. W.; Ningrum, E. O.; Sumarno. 2012. Effect of chain extender to the structure of castor oil-based polyurethane foam, in *Proceeding of International Conference on Chemical and Material Engineering V*:1: 1–5.
- Preston, S. 2000. Teaching prediction intervals, *Journal of Statistics Educations* 8(3): 1–4
- Rada, E. C.; Ragazzi, M.; Ionescu, G.; Merler, G.; Moedinger, F.; Raboni, M.; Torretta, V. 2014. Municipal solid waste treatment by integrated solutions: energy and environmental balances, *Energy Procedia* 50: 1037–1044.
- Randall, D.; Lee, S. 2010. *The polyurethanes book*. New York: Willey. 494 p.
- Rashmi, B. J.; Rusu, D.; Prashantha, K.; Lacrampe, M. F.; Krawcak, P. 2013. Development of bio-based thermoplastic polyurethane formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding, *eXPRESS Polymer Letters* 7(10): 852–862.
- Rivera, J. A.; López, V. P.; Casado, R. R.; Hervás, J. M. S. 2016. Thermal degradation of paper industry wastes from a recovered paper mill using TGA. Characterization and gasification test, *Waste Management* 47: 225–235.
- Rojek, P.; Prociak, A. 2012. Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams, *Journal of Applied Polymer Science* 125(4): 2936–2945.
- Sá e Sant'Anna, S.; Arlindo de Souza, D.; Marques de Araujo, D.; Carvalho, C. F.; Yoshida, M. I. 2008. Physico-chemical analysis of flexible polyurethane foams containing commercial calcium carbonate, *Materials Research* 11(4): 433–438.
- Sabzi, M.; Mirabedini, S. M.; Zohuriaan – Mehr, J.; Atai, M. 2009. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, *Progress in Organic Coatings* 65: 222–228.
- Sakalauskas, V. 2003. *Duomenų analizė su Statistica*. Vilnius: Margi raštai. 235 p.
- Savas, L. A.; Deniz, T. K.; Tayfun, U.; Dogan, M. 2017. Effect of microcapsulated red phosphorus on flame retardant, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites filled with huntite&hydromagnesite mineral, *Polymer Degradation and Stability* 135: 121–129.
- Segev, O.; Kushmaro, A.; Brenner, A. 2009. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability), *International Journal of Environmental Research and Public Health* 6(2):478–491.

Segui, P.; Aubert, J. E.; Husson, B.; Measson, M. 2012. Characterization of wastepaper sludge ash for its valorization as a component of hydraulic binders, *Applied Clay Science* 57: 79–85.

Seo, W. J.; Jung, H. C.; Hyun, J. C.; Kim, W. N.; Lee, Y. B.; Choe, K. H.; Kim, S. B. 2003. Mechanical, morphological and thermal properties of rigid polyurethane foams blown by distilled water, *Journal of Applied Polymer Science* 90: 12–21.

Septevani, A. A.; Evans, D. A. C.; Chaleat, C.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K. 2015. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam, *Industrial Crops and Products* 66: 16–26.

Shams, A.; Stark, A.; Hoogen, F.; Hegger, J.; Schneider, H. 2015. Innovative sandwich structures made of high performance concrete and foamed polyurethane, *Composite Structures* 121: 271–279.

Shen, X.; Gui, S.; Lin, B. 2006. Surface organic modification of  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles by silane-coupling agents, *Rare Metals* 25: 426–430.

Singh, H.; Sharma, T. P.; Jain, A. K. 2007. Reactivity of the raw materials and their effects on the structure and properties of rigid polyurethane foams, *Journal of Applied Polymer Science* 106(2): 1014–1023.

Sipaut, C. S.; Ahmad, N.; Adnan, R.; Rahman, I. A.; Ibrahim, M. N. M. 2010. Effects of starting material and reaction temperature on the morphology and physical properties of polyurethane foams, *Cellular Polymers* 29(1): 1–25.

Sonnenschein, M. F.; Wendt, B. L. 2013. Design and formulation of soybean oil derived flexible polyurethane foams and their underlying polymer structure/property relationships, *Polymer* 54: 2511–2520.

Statista. 2016. Global production of vegetable oils from 2000/01 to 2015/16. 1 p. [Žiūrėta 2016–06–01]. Prieiga per internetą: <http://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001/>.

Stirna, U.; Cabulis, U. 2008. Water-blown polyisocyanurate foams from vegetable oil polyols, *Journal of Cellular Plastics* 44: 139–160.

Stirna, U.; Sevastyanova, I.; Misane, M.; Cabulis, U.; Beverte, I. 2006. Structure and properties of polyurethane foams obtained from rapeseed oil polyols, in: *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry* V. 55: 101–110.

Šulcienė, M.; Karalius, A.; Matijošytė, I. 2014. Chemo-enzymatic route for the production of biopolyol from rapeseed oil, *Current Organic Chemistry* 18: 3037–3043.

Sun, H.; Xu, Z.; Gao, C. 2013. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels, *Advanced Materials* 25(18): 2554–2560.

Sutcu, M.; Akkurt, S. 2009. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity, *Ceramics International* 35(7): 2625–2631.

Szycher, M. 2012. *Handbook of polyurethanes*, CRC Press: New York, USA. 696 p.

- Tan, S.; Abraham, T.; Ference, D.; Macosko, C. W. 2011. Rigid polyurethane foam from a soybean oil-based polyol, *Polymer* 52: 2840–2846.
- Tanaka, R.; Hirose, S.; Hatakeyama, H. 2008. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol, *Bioresource Technology* 99(9): 3810–3816.
- Tang, G. H.; Bi, C.; Zhao, Y.; Tao, W. Q. 2015. Thermal transport in nano-porous insulation of aerogel: factors, models and outlook, *Energy* 90(1): 701–721.
- Tawfik, M.; Ahmed, N.; Ward, A. 2013. Characterization of kaolin-filled polymer composites, Society of Plastics Engineers: *SPE Plastics Research* 1: 1–3.
- Tayfun, U.; Dogan, M.; Bayramli, E. 2015. Investigations of the flax fiber/thermoplastic polyurethane eco-composites: influence of isocyanate modification of flax fiber surface, *Polymer Composites* 0(0): 00–00. [Žiūrėta 2017-08-21].  
Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.23889>
- Tham, W. L.; Chow, W. S.; Ishak, Z. A. M. 2011. Effects of titanate coupling agent on the mechanical, thermal, and morphological properties of poly(methyl methacrylate)/hydroxyapatite denture base composites, *Journal of Composite Materials* 45(22): 2335–2345.
- Thirumal, M.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Manjunath, B. S.; Naik, Y. P. 2008. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam, *Journal of Applied Polymer Science* 108: 1810–1817.
- Tien, Y. I.; Wei, K. H. 2002. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane, *Journal of Applied Polymer Science* 86(7): 1741–1748.
- Toya, T.; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; Okada, K. 2006. Preparation and properties of glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and paper sludge ash, *Ceramics International* 32(7): 789–796.
- Tu, Y. C.; Fan, H.; Suppes, G. J.; Hsieh, F. H. 2009. Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams containing epoxidized soybean oil in different isocyanate indices, *Journal of Applied Polymer Science* 114(5): 2577–2583.
- Tuckett, R. P. 2016. The role of atmospheric gases, in: *Climate change. Observed impacts on planet earth 2nd edition*, 375–397.
- United Nations (UN). 1998. *Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change*. United Nations. 21 p.
- Usman, M. A.; Adeosun, S. O.; Osifeso, G. O. 2012. Optimum calcium carbonate filler concentration for flexible polyurethane foam composite, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11(3): 311–320.
- Vegas, I.; Urreta, J.; Frias, M.; García, R. 2009. Freeze-thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge, *Construction and Building Materials* 23(8): 2862–2868.



Venkateshwaran, N.; Perumal, A. E.; Arunsundaranayagam, D. 2013. Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite, *Materials and Design* 47: 151–159.

Wada, H.; Fukuda, H. 2009. All-water-blown integral skin foam prepared by novel polypropylene glycols, *Journal of Cellular Plastics*, 45(4): 293–302.

Wah, C. A.; Choong, L. Y.; Neon, G. S. 2000. Effects of titanate coupling agent on rheological behaviour, dispersion characteristics and mechanical properties of talc filled polypropylene, *European Polymer Journal* 36: 789–801.

Wallington, T. J.; Sulbaek Andersen, M. P.; Nielsen, O. J. 2015. Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion potentials (ODPs), *Chemosphere*, 129: 135–141.

Wang, S.; Qian, L.; Xin, F. 2016. The synergistic flame-retardant behaviors of pentaerythritol phosphate and expandable graphite in rigid polyurethane foams, *Polymer Composites* 0(0): 00–00. [Žiūrėta 2017-08-21].

Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.23939>

Wik, V. M.; Aranguren, M. I.; Mosiewicki, M. A. 2011. Castor oil-based polyurethanes containing cellulose nanocrystals, *Polymer Engineering and Science* 51(7): 1389–1396.

Wimalasiri, Y.; Zou, L. 2013. Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance, *Carbon* 59: 464–471.

Wong, H. S.; Barakat, R.; Alhiladi, A.; Saleh, M.; Cheeseman, C. R. 2015. Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash, *Cement and Concrete Research* 70: 9–20.

World Meteorological Organization (WMO). 2011. *Scientific assessment of ozone depletion: 2010, global ozone, research and monitoring project: Report 52*, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland. 200 p.

Xi, W.; Qian, L.; Chen, Y.; Wang, J.; Liu, X. 2015. Addition flame-retardant behaviors of expandable graphite and [bis(2-hydroxyethyl)amino]-methyl-phosphonic acid dimethyl ester in rigid polyurethane foams, *Polymer Degradation and Stability* 122: 36–43.

Xiaobin, L.; Hongbin, C.; Yi, Z. 2008. Properties of water blown rigid polyurethane foams with different functionality, *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* 23(1): 125–129.

Xie, H.; Yang, W.; Yuen, A. C. Y.; Xie, C.; Xie, J.; Lu, H. 2017. Study on flame retarded flexible polyurethane foam/alumina aerogel composites with improved fire safety, *Chemical Engineering Journal* 311: 310–317.

Xu, W. Z.; Liu, L.; Wang, S. Q.; Hu, Y. 2015. Synergistic effect of expandable graphite and aluminium hypophosphite on flame-retardant properties of rigid polyurethane foam, *Journal of Applied Polymer Science* 132(47): 42–48.

Yan, D.; Xu, L.; Chen, C.; Tang, J.; Ji, X.; Li, Z. 2012. Enhanced mechanical and thermal properties of rigid polyurethane foam composites containing graphene nanosheets and carbon nanotubes, *Polymer International* 61(7): 1107–1114.

Yan, S.; Crentsil, K. S.; Shapiro, G. 2012. Properties of cement mortar incorporating deinking waste-water from waste paper recycling, *Construction and Building Materials* 29: 51–55.

Yang, S. R.; Kwon, O. J.; Kim, D. H.; Park, J. S. 2007. Characterization of the polyurethane foam using alginic acid as a polyol, *Fibers and Polymers* 8(3): 257–262.

Yang, S.; LV, G.; Liu, Y.; Wang, Q. 2013. Synergism of polysiloxane and zinc borate flame retardant polycarbonate, *Polymer Degradation and Stability* 98: 2795–2800.

Zain, N. M.; Ahmad, S. H.; Ahad, N. A.; Ali, E. S. 2014. Influence of isocyanate structures on mechanical performance of aluminum bonded with green polyurethane adhesive, *Advanced Materials Research* 879: 119–127.

Zhang, L.; Yilmaz, E. D.; Schjødt – Thomsen, J.; Rauhe, J. C.; Pyrz, Ryszard. 2011. MWNT reinforced polyurethane foam: processing, characterization and modelling of mechanical properties, *Composites Science and Technology* 71(6): 877–884.

Zhang, L.; Zhang, M.; Hu, L.; Zhou, Y. 2014. Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols, *Industrial Crops and Products* 52: 380–388.

Zhang, L.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Hu, L. 2013. The study of mechanical behavior and flame retardancy of castor oil phosphate-based rigid polyurethane foam composites containing expanded graphite and triethyl phosphate, *Polymer Degradation and Stability* 98: 2784–2794.

Zhang, X. D.; Macosko, C. W.; Davis, H. T.; Nikolov, A. D.; Wasan, D. T. 1999. Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam, *Journal of Colloid and Interface Science* 215: 270–279.

Zhao, C.; Yan, Y.; Hu, Z.; Li, L.; Fan, X. 2015. Preparation and characterization of granular silica aerogel/polyisocyanurate rigid foam composites, *Construction and Building Materials* 93: 309–316.

Zieleniewska, M.; Leszczyński, M. K.; Kurańska, M.; Prociak, A.; Szczepkowski, L.; Krzyżowska, M.; Ryszkowska, J. 2015. Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a repeseed oil-based polyol, *Industrial Crops and Products* 74: 887–897.

Zieleniewska, M.; Leszczyński, M. K.; Szczepkowski, L.; Bryśkiewicz, A.; Krzyżowska, M.; Bień, K.; Ryszkowska, J. 2016. Development and applicational evaluation of the rigid polyurethane foam composites with egg shell waste, *Polymer Degradation and Stability* 132: 78–86.

Zlatanić, A.; Javni, I.; Ionescu, M.; Bilić, N.; Petrović, Z. S. 2015. Polyurethane molded foams with high content of hyperbranched polyols from soybean oil, *Journal of Cellular Plastics* 51(3): 289–306.

Zlatanić, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrović, Z. S. 2004. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 42: 809–819.

Zule, J.; Černec, F.; Likon, M. 2007. Chemical properties and biodegradability of waste paper mill sluges to be used for landfill covering, *Waste Maagement and Research* 25(6): 538–546.

.



---

## Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

### Straipsniai recenzuojamuose mokslo žurnaluose

Kairytė, A.; Vėjelis, S. 2015. Evaluation of forming mixture composition impact on properties of water blown rigid polyurethane (PUR) foam from rapeseed oil polyol, *Industrial Crops and Products* 66: 210–215 (Clarivate Analytics Web of Science, IF<sub>2015</sub>=3,449).

Kairytė, A.; Vaitkus, S.; Balčiūnas, G. 2016. The impact of chain extender on the properties of polyurethane foam based on rapeseed oil polyol obtained via chemo – enzymatic route, *Engineering Structures and Technologies* 8(3): 101–107.

Kairytė, A.; Vaitkus, S.; Vėjelis, S. 2017. Titanate – based surface modification of paper waste particles and its impact on rigid polyurethane foam properties, *Key Engineering* 721: 58–62.

Kairytė, A.; Ivdre, A.; Vaitkus, S. 2017. Dimensionally stable water – blown polyurethane foam extended with bio – based propylene glycol and modified with paper waste sludge, *Engineering Structures and Technologies* 9(2): 93–103.

Kairytė, A. 2017. Review on paper waste sludge and feasibility of it and its components to be recycled in polymer – based composites, *International Journal of Engineering and Applied Sciences* 4(1): 10–13.



---

# Summary in English

## Introduction

### The formulation of the problem

Polyols for polyurethane foam must conform to the specific requirements – its functionality should be  $>3$ , molecular weight –  $<1200$  g/mol and hydroxyl value in the range of 350–600 mg KOH/g. Conforming the mentioned requirements, polyols from renewable resources become cheap and ecological alternative to traditional petroleum based polyols. Regardless of the polyol used in the production, polyurethane foam is characterised by low thermal stability, high flammability and sensitivity to higher temperatures. For the improvement of these properties, organic and inorganic fillers may be incorporated, and they are one of the alternatives for the production of biomaterials.

According to the ozone depletion (ODP) and global warming (GWP) potentials, the same legislations determine the usage terms and replacement possibilities of other raw materials such as blowing agents by non-hazardous alternatives. Based on ODP, GWP, price, easiness of use and storage, water is one of the most promising alternatives for the production of polyurethane foam, however, the final product made of polyols which do not conform the aforesaid requirements are characterised by excessive initial shrinkage at 23 °C temperature and 50% relative humidity and improper dimensional stability at 70 °C temperature and 90% relative humidity conditions what can be explained by rapid diffusion of CO<sub>2</sub> out of the foam. This is especially relevant for thermal insulation of industrial and residential buildings. In this case, dimensional changes could determine the occurrence

of cracks between insulated and insulating surfaces, thus leading to nonconformity of its purpose as thermal insulating material. In such structures, deformations caused would destroy the finish layer of the building, and the moisture could easily penetrate.

### **The relevance of the thesis**

The main strategy of European Commissions to achieve one of the targeted sustainable development's aims to reduce the emission of greenhouse gases by 20% up to 2020 and by 80% up to 2050. Therefore, increasing requirements for energy performance which include not only the improvement of thermal insulating properties of building materials but input for the materials production and installation as well, increase the demand for not only energetically but ecologically efficient materials in building materials sector. The use of renewable resources and especially industrial waste is an excellent alternative for the production of thermal insulating materials. One of the 17 aims for sustainable development is reduction and reuse of waste; therefore, the intensive efforts are put to figure out how paper waste sludge can be used in the same or other industrial areas in order to obtain products which could be characterised by the same or even better properties.

From the ecological point of view, the application of polyols from renewable resources, water and organic as well as inorganic waste system for the production of polyurethane foam is currently relevant. In order to use such products in building industry, it is important to conduct scientific researches which allow determination of possibilities to obtain dimensionally stable products which conform to the ecology and energy-efficiency principles.

### **The object of the research**

Polyurethane foam synthesized from rapeseed oil based polyols and modified with paper production waste sludge particles.

### **The aim of the thesis**

To develop and investigate stable polyurethane foam synthesized from rapeseed oil based polyols and modified with paper production waste sludge particles.

### **The objectives of the thesis**

In order to achieve the aim of the thesis, it is necessary to solve the following objectives:

1. To investigate the impact of water as a blowing agent on initial shrinkage and dimensional stability at higher temperature and humidity conditions as well as density of polyurethane foam.
2. To investigate the impact of propylene glycol from rapeseed glycerine and rapeseed glycerine on physical and mechanical properties of water-blown polyurethane foam.



3. To investigate the impact of titanate coupled paper production waste sludge particles on reaction kinetics, physical, mechanical and chemical properties of propylene glycol extended polyurethane foams.
4. To present recommendations for amounts limits of propylene glycol from rapeseed glycerine as well as thermally and chemically treated paper production waste sludge particles based on the production method, rheology of mixtures and physical properties of the final products.

## Research methodology

For the characterisation of forming mixtures, dynamic viscosity, temperature, characteristic foaming times determination methods are used.

For the investigation of paper production waste sludge particles, standard bulk density for loose-fill materials, surface area, thermal conductivity, particle size and moisture content determination methods are implemented.

X-ray diffraction and X-ray fluorescence, thermogravimetric and differential thermal analyses are used for quantitative and qualitative characterisation of the materials.

For the investigation of polyurethane foam extended with propylene glycol and modified with paper production waste sludge particles, methodologies for determination of apparent density, compressive strength perpendicularly to the foaming direction, thermal conductivity, initial shrinkage, dimensional stability, water vapour permeability, long-term water absorption and fire resistance are implemented.

Scanning electron microscopy, closed cell content determination and hard as well as soft segments calculation methods are used for structure tests and determination of structural parameters. For the processing of the results and evaluation of reliability, mathematical and statistical methods are applied.

## The scientific novelty of the thesis

During preparation of the thesis, the following novel results for science of material engineering are obtained:

1. The dependence of apparent density on water amount allowing prediction of average values of apparent density of the future products without preliminary initial tests is obtained.
2. Propylene glycol from rapeseed glycerine enables the adjustment of structure and properties of the final products thus maintaining ecology balance between employed raw materials.
3. The determined amounts of propylene glycol allow utilization from 1.5 to 2 times greater amount of paper production waste sludge particles and obtaining of dimensionally stable modified polyurethane foams thus reducing exposure time after production up to 24 hours and, in conjunction with paper production waste sludge particles, increasing the strength and fire resistance of the final products.

## The practical value of the research findings

Research results may be used for dimensional stabilization (after production and, based on application area, at higher temperature and humidity conditions) of traditional as well as modified polyurethane foams from low functionality vegetable oil based polyols. Developed modified polyurethane foams can be applied in structures of building envelopes where continuous and direct water impact does not occur.

## The defended statements

1. Propylene glycol enables the control of initial shrinkage of rigid polyurethane foams by ensuring formation of fully or partially open cell structure.
2. Paper production waste sludge particles and their agglomerates act as a barrier for flame spread in rigid polyurethane foam under open flame and ensure lower heat release rate and emission of toxic gases during combustion.

## The approval of the research findings

5 scientific articles are published on the topic of the thesis: one – in scientific journal included in Clarivate Analytics Web of Science database (Kairytė, Vėjelis 2015); three – in journals included in international databases (Kairytė *et al.* 2016, Kairytė *et al.* 2017a, Kairytė 2017), one – in peer reviewed international conference material (Kairytė *et al.* 2017b).

The results of conducted research are presented in 6 national and international scientific conferences:

- “The 9<sup>th</sup> World Congress on Materials Science and Engineering”, 2017, Rome, Italy;
- 20<sup>th</sup> Young Scientists Conference “Science – Future of Lithuania“, 2017, Vilnius, Lithuania;
- “The 25<sup>th</sup> International Baltic Conference of Engineering Materials and Tribology”, 2016, Riga, Latvia;
- 19<sup>th</sup> Young Scientists Conference “Science – Future of Lithuania“, 2016, Vilnius, Lithuania;
- 5<sup>th</sup> Young Scientists Conference “Interdisciplinary Research of Physical and Technological Sciences”, 2015, Vilnius, Lithuania;
- 17<sup>th</sup> Young Scientists Conference “Science – Future of Lithuania“, 2014, Vilnius, Lithuania.

## The structure of the thesis

The thesis consists of introduction, three chapters, general conclusions, lists of references and author's publications.

The extent of the thesis (excluding annexes) is 131 pages, 21 numbered equations, 35 figures, 21 tables and 197 references.

## 1. Research analysis of raw materials and their impact on polyurethane foam properties

The use of renewable resources for the synthesis of chemical materials reduces the negative impact on the environment, e. g. consumption of limited resources and emission of greenhouse gases. These resources open up opportunities to partial or even full replacement of petroleum based polymers what can compete and surpass traditional materials in respect with price, quality and environmental impact.

Literature review shows that traditional polyol for polyurethane foam production may be replaced by 70% of biopolyol from vegetable oils. However, low functional groups values determine high changes in linear dimensions for water-blown systems.

In order to assure and improve physical-mechanical properties of polyurethane foam from biopolyol, it is appropriate to use up to 20% of multifunctional petroleum based organic compounds – chain extenders or cross linking agents, however, there is no information on ecological compounds for this purpose.

Pollution prevention in paper production industry is the main worldwide aspiration. One of the main aims of European Commissions and Directives – to transform European Union countries into “recycling community” which is capable to reduce the accumulation of waste and use them in different processes.

Paper production waste sludge (PPWS) is the main and the greatest by-product in paper production, and its elimination as well as destruction is a primary environmental problem. It is determined that PPWS is porous but researches on how these waste could be used in the production of thermal insulating materials have not been yet conducted.

It is well known that highly filler polymer systems are characterised by high viscosity, therefore, in order to improve flowability of the particle filler polymer mixture, it is appropriate to use from 1 wt.% to 3 wt.% of titanate, silane or zirconate coupling agents.

## 2. Materials and research methodologies of polyurethane foam

Polyester rapeseed oil based polyol (PLLC IMD technologies, Lithuania). Hydroxyl value of polyol is 323 mg KOH/g, functionality – 2.7 and moisture content – 0.25%. Chain extender – propylene glycol from rapeseed glycerine (RPG) (ADM Industrials, Germany) with hydroxyl value of 1474 mg KOH/g, functionality – 2 and moisture content – 0.13%. Distilled water is used as a blowing agent. 4,4'-diphenylmethane diisocyanate Lupranat M20S (BASF, Germany) is used as a hardener. Paper production waste sludge particles (JSC Grigeo Grigiškės, Lithuania) are used as a filler, qualitative and quantitative composition is: 5.8–6.0 wt. % of SiO<sub>2</sub>, 4.6–4.8 wt. % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 48.5–49.5 wt. % of CaO, 0.4–0.5 wt. % of MgO, 0.5–0.6 wt. % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.03–0.04 wt. % of Na<sub>2</sub>O, 0.14–0.15 wt. % of K<sub>2</sub>O, 0.17–0.20 wt. % of SO<sub>3</sub>, 0.05–0.06 wt. % of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 21.1–24.3 wt. % of organic matter, 13.9–18.7 wt. % of other. The size of particles is in the range of 0.4–630 μm. 1 wt.% of titanate coupling agent TCA – K44 (Capatue Chemicals, China) is implemented to reduce

the viscosity of forming mixture. For blowing and gelling reactions, 1.2 parts by weight (pbw) of N,N-dimethylethanolamine Lupragen N101 (BASF, Germany) and 1.8 pbw of 1,2-dimethylimidazole Lupragen DMI (BASF, Germany) catalysts are chosen. 2.0 pbw of surfactant Tegostab B 1048 (Evonik, Germany) is used.

PPWS has been dried for 24 h at  $70 \pm 5$  °C temperature. Dried stone shaped PPWS is crushed, milled and sieved through 0.63 mm size sieve. They have been initially dispersed in 100 ml of isopropyl alcohol and thoroughly mixed. The obtained solution is poured into a ceramic dish with 100 g of well agitated PWS particles, mixed 30 min and dried in ventilated oven at  $(100 \pm 5)$ °C for 48 hours.

Amounts of raw materials for the production of propylene glycol extended and PPWS particles modified polyurethane foams are presented in Table S2.1.

Properties of modified polyurethane foam are determined according to the following standards: thermal conductivity – EN 12667 using apparatus FOX 304, compressive strength – EN 826 with testing machine H10KS Housfield. Moisture properties: long-term water absorption by total immersion – EN 12087 method 2A, water vapour diffusion – EN 12086. The assemblies with specimens for water vapour diffusion determination is exposed to temperature of 23°C and relative humidity of 50%. The relative humidity in the sealed assemblies is 95%, and the humidity is obtained using potassium nitrate solution.

**Table S2.1.** Composition of propylene glycol extended and paper production waste sludge particles modified polyurethane foams

Material	Amount, pbw				
Component A					
Polyol	90; 85; 80	90; 85; 80	90; 85; 80	90; 85; 80	90; 85; 80
RPG	10; 15; 20	10; 15; 20	10; 15; 20	10; 15; 20	10; 15; 20
Distilled water	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Lupragen N101	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Lupragen DMI	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Tegostab B 1048	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PPWS, wt. %	0	5	10	15	20
Component B					
Isocyanate	Index 125				
Recalculated amount of water <sup>a</sup>	2.76;	2.54;	2.32;	2.10;	1.88;
	2.77;	2.53;	2.30;	2.07;	1.84;
	2.77	2.53	2.28	2.04	1.79

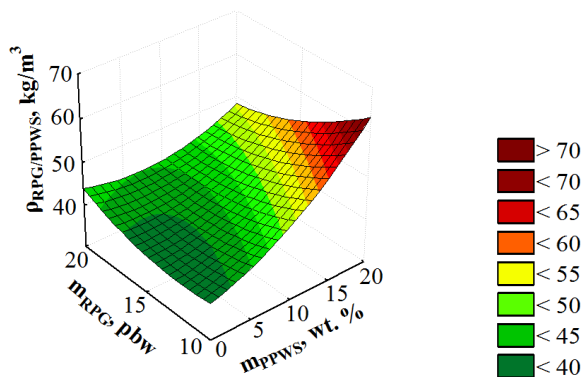
<sup>a</sup> Overall moisture contents in polyol, PPWS and RPG are recalculated for distilled water required in order to foam specimens.

Initial shrinkage is evaluated after 0.5 h and 1 day after production, dimensional stability is determined according to LST EN 1604 at  $70 \pm 2$  °C temperature and  $90 \pm 5\%$  humidity conditions after 48 h. Reaction to fire test is conducted based on ISO 5660-1 requirements using FTT Dual cone calorimeter. Structure research is performed with JEOL JSM – 7600F electron microscope, closed cell content is calculated according to EN ISO 4590 method 2.

### 3. Research of structure and physical properties of propylene glycol extended and paper production waste sludge particles modified polyurethane foams

Apparent density is one of the main and the most important parameters determining stability properties in respect with strength and durability of the final products. Whereas the density of fillers used for thermal insulating materials is higher than the polymer matrix, it is relevant to evaluate the apparent density of the final polyurethane foams modified with PPWS particles from 5 wt. % to 20 wt. %. The dependence of its numerical values on the amount of PPWS particles is presented in Fig. S3.1.

The obtained results show that apparent density of 10 pbw, 15 pbw and 20 pbw of RPG extended rigid polyurethane foams depends on the amount of PPWS particles. In order to quantitatively evaluate these factors, mathematical and statistical analysis is implemented. It shows that average values of apparent density of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams may be approximated by the regression equation (S3.1). The average square deviation of this equation is  $S_{\bar{\rho}_{RPG/PPWS}} = 2.93 \text{ kg/m}^3$  and correlation square ratio –  $\eta_{\bar{\rho}_{RPG/PPWS}}^2 = 0.843$ .



**Fig. S3.1.** Graphical interpretation of apparent density dependence of polyurethane foam on the amounts of propylene glycol and paper production waste sludge particles

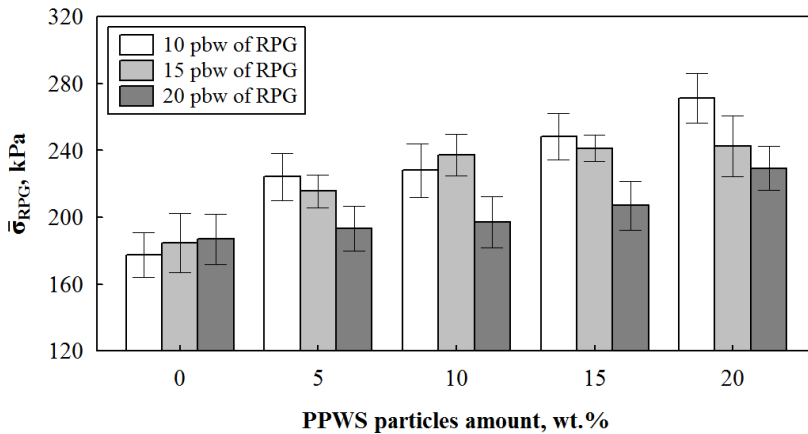
The suggested non-linear regression model (S3.1) allows explanation of apparent density variation which is by 84.3% determined by the change in the amounts of PPWS particles (from 0 wt. % to 20 wt. %) and RPG (from 10 pbw to 20 pbw). The presented regression equation is only valid at the apparent density range of 33.9–70.9 kg/m<sup>3</sup>.

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{RPG/PPWS} = & 53.0 + 1.52 \cdot m_{PPWS} - 2.44 \cdot m_{RPG} + 0.0376 \cdot m_{PPWS}^2 - \\ & 0.103 \cdot m_{PPWS} \cdot m_{RPG} + 0.0996 \cdot m_{RPG}^2, \end{aligned} \quad (\text{S3.1})$$

where  $\bar{\rho}_{RPG/PPWS}$  – the average apparent density value of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams,  $\text{kg/m}^3$ ;  $m_{PPWS}$  – the amount of PPWS particles, wt. %;  $m_{RPG}$  – the amount of RPG, pbw.

It can be observed that the addition of PPWS particles from 5 wt. % to 20 wt. % increases the apparent density of the final products. Whereas the bulk density of PPWS particles is  $480 \text{ kg/m}^3$ , the apparent density of polyurethane foams modified with 5 wt. % of PPWS particles averagely increases by  $\sim 11\%$ ,  $\sim 0.2\%$  and  $\sim 2\%$ , modified with 10 wt. % of PPWS particles – by  $\sim 18\%$ ,  $\sim 3\%$  and  $\sim 4\%$ , modified with 15 wt. % of PPWS particles – by  $\sim 44\%$ ,  $\sim 8\%$  and  $\sim 9\%$ , modified with 20 wt. % of PPWS particles – by  $\sim 78\%$ ,  $\sim 15\%$  and  $\sim 21\%$ , respectively, at 10 pbw, 15 pbw and 20 pbw of RPG.

As literature review shows, the type of filler, its modification, particle size, shape as well as interaction between filler and matrix has a great impact on composite systems, therefore, it is necessary to evaluate the influence of these factors on the main mechanical characteristic – compressive strength of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams. Fig. S3.2 shows that increasing the amount of PPWS particles from 5 wt. % to 20 wt. % in all RPG extended systems increases the compressive strength of polyurethane foams.



**Fig. S3.2.** The impact of propylene glycol and paper production waste sludge particles on compressive strength of polyurethane foam

It means that PPWS particles improve the rigidity of the material. The increase in compressive strength is determined by enhanced interfacial bond between PPWS particles and polymer matrix resulting into more effective stress transfer from matrix to the filler during compression. Compared to control polyurethane foam, the compressive strength of PPWS particles modified polyurethane foam at maximum amount of PPWS particles averagely increases by  $52.7\%$ ,  $\sim 31.3\%$  and  $\sim 22.7\%$ , respectively, at 10 pbw, 15 pbw and 20 pbw of RPG. It is as well can be seen that increasing amount of RPG from 10 pbw to 20 pbw, reduces the strength growth tendency. It can be explained by increasing amount of difunctional RPG in polyol mixture which determines more brittle but stronger structure

of polyurethane foams what reduces interfacial adhesion between particles and polymer matrix. Fig. S3.3 presents scanning electron microscopy images of 10 pbw (Fig. S3.3 a and b), 15 pbw (Fig. S3.3 c and d) and 20 pbw (Fig. S3.3 e and f) of RPG extended polyurethane foams without and with 20 wt. % of PPWS particles. Compared to control foam, closed cell contents in 10 pbw of RPG extended polyurethane foams are averagely greater by 14.7%, 16.5%, 19.9% and 27.9%, in 15 pbw of RPG extended foams – by 45.7%, 47.6%, 49.1% and 51.3%, in 20 pbw of RPG extended foam – by 58.7%, 60.0%, 60.6% and 62.0%, respectively, at varying amounts of PPWS particles from 5 wt. % to 20 wt. %.

Increasing closed cell content reduces the average cell size. It means that higher quantity of cells forms in the same volume. Whereas the most active heteronuclei are in the range of 0.1–1  $\mu\text{m}$  (Mulin 2001) and the size of PPWS particles is  $>0.04 \mu\text{m}$ , the respective part of PPWS particles acts as nucleation centres hereby reducing the cell size in polyurethane foam structure.

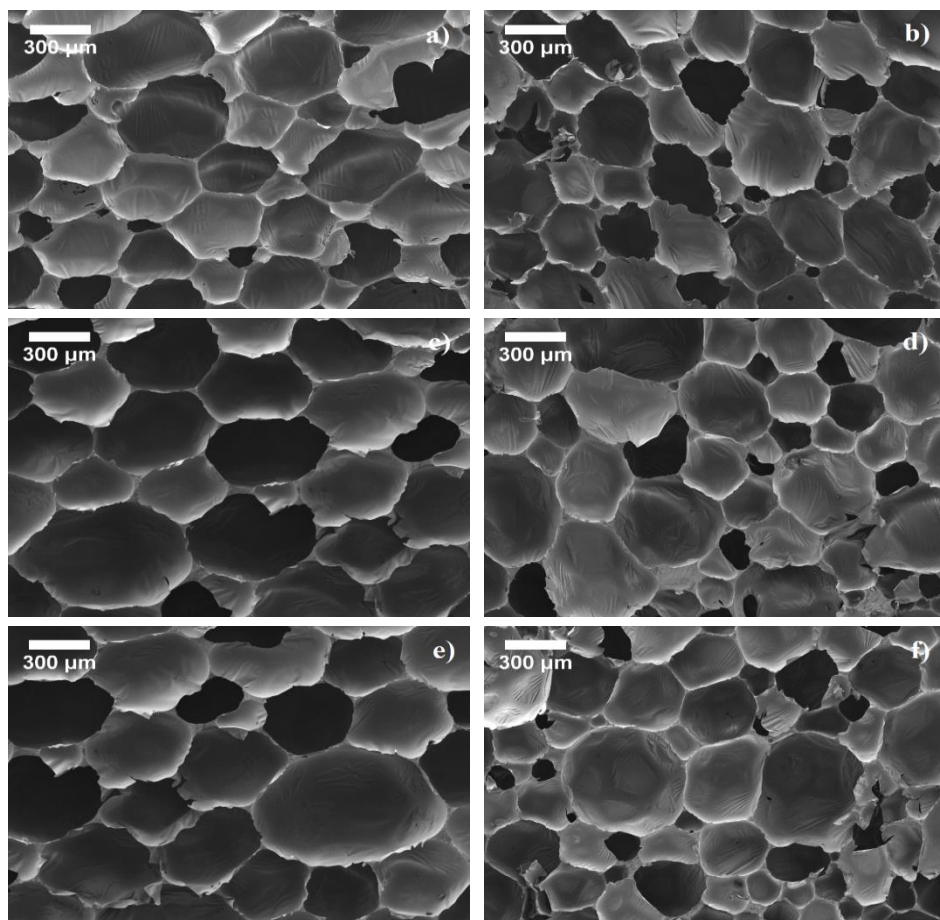
The images and Table S3.2 show that compared to control foams, PPWS particles modified foams are characterised by partially or fully closed cell system and reducing cell size.

**Table S3.2.** Structural parameters of propylene glycol and paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

Parameter	RPG amount, pbw	PPWS particles amount, wt. %				
		0	5	10	15	20
Closed cell content, vol. %	10	64.4 $\pm 4.7$	79.1 $\pm 3.6$	80.9 $\pm 1.2$	84.3 $\pm 2.2$	92.3 $\pm 4.8$
	15	31.3 $\pm 2.4$	77.0 $\pm 4.2$	78.9 $\pm 3.7$	80.4 $\pm 2.4$	82.6 $\pm 4.0$
	20	18.5 $\pm 2.4$	77.2 $\pm 2.8$	78.5 $\pm 2.3$	79.1 $\pm 4.2$	80.5 $\pm 3.8$
Cell size, mm	10	0.338 $\pm 0.052$	0.301 $\pm 0.024$	0.298 $\pm 0.052$	0.284 $\pm 0.069$	0.275 $\pm 0.037$
	15	0.458 $\pm 0.034$	0.298 $\pm 0.033$	0.166 $\pm 0.055$	0.291 $\pm 0.048$	0.284 $\pm 0.034$
	20	0.469 $\pm 0.067$	0.324 $\pm 0.047$	0.312 $\pm 0.063$	0.295 $\pm 0.047$	0.285 $\pm 0.026$

Even 5 wt. % of PPWS particles averagely reduce cell size by 10.9%, 34.9% and 30.9%, respectively, at 10 pbw, 15 pbw and 20 pbw of RPG. In non-modified polyurethane foams, the dominant nucleation process and mechanism is homogeneous and, compared to heterogeneous, its activation energy is greater. It is explained by increasing amount of isocyanate which is determined by increasing hydroxyl value of polyol and RPG mixture. Higher amount of this material leads to more effective blowing efficiency of the foam thus changing its structure by extending the cells.

The greatest part of thermal conductivity value, i. e. ~65–80%, consists of thermal conductivity through gases or their mixture (Jarfelt, Ramnäs 2006).



**Fig. S3.3.** Microstructure of polyurethane foam modified with: a) 10 parts by weight of propylene glycol; b) 10 parts by weight of propylene glycol and 20 wt. % of paper production waste sludge; c) 15 parts by weight of propylene glycol; d) 15 parts by weight of propylene glycol and 20 wt. % of paper production waste sludge; e) 20 parts by weight of propylene glycol; f) 20 parts by weight of propylene glycol and 20 wt. % of paper production waste sludge (magnification  $\times 50$ )

This, the main property of thermal insulating materials, as well dependant on the type of gases used for the production and their diffusion rate out of the product.  $\text{CO}_2$  gases which are characterised by greater diffusion rate compared to tradition blowing agents emit during the reaction between isocyanate, water and moisture existent in raw materials. These gases existing in cells are shortly replaced by air, therefore, it is of great importance to evaluate the change of this parameter over the time.

Research results (Annex C) show that polyurethane foams modified with 5 wt. % of PPWS particles have averagely by  $\sim 19.3\%$  (10 pbw of RPG),  $\sim 24.8\%$  (15 pbw of RPG) and  $\sim 24.6\%$  (20 pbw of RPG) lower thermal conductivity after 1 day after production compared to control foams. It can be attributed to the increased percentage closed cell



content which determines the diffusion rate of gases out of material's structure, as well as reduced average cell size (Table S3.2) from which one of the thermal conductivity components – radiation is dependant. Whereas closed cell content is considerably lower in all RPG extended control foams, diffusion of CO<sub>2</sub> gases is faster what determines higher thermal conductivity values after 1 day after production of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams.

Further addition of PPWS particles does not have any impact on thermal conductivity values, however, it can be observed that increasing amount of RPG from 10 pbw to 20 pbw increases the average values of this parameter after 1 day after production but only slightly, i. e. up to 2% for polyurethane foams modified from 5 wt. % to 20 wt. % of PPWS particles.

Even though the modification of polyurethane foam with PPWS particles determines lower thermal conductivity after 1 day after production, yet after 14 and 28 days after production, average values of this parameter of all RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams vary within small range, i. e. become similar.

In order to evaluate the impact of PPWS particles, RPG and time on thermal conductivity of polyurethane foams, non-linear regression equation (S3.2) is obtained on the basis of the research results:

$$\bar{\lambda}_{RPG/PPWS/t} = 0.029 - 0.0052 \cdot m_{PPWS} + 0.00080 \cdot t + 0.000016 \cdot m_{PPWS}^2 - 0.00020 \cdot t^2 + 0.0000010 \cdot m_{PPWS} \cdot m_{RPG} \cdot t, \quad (S3.2)$$

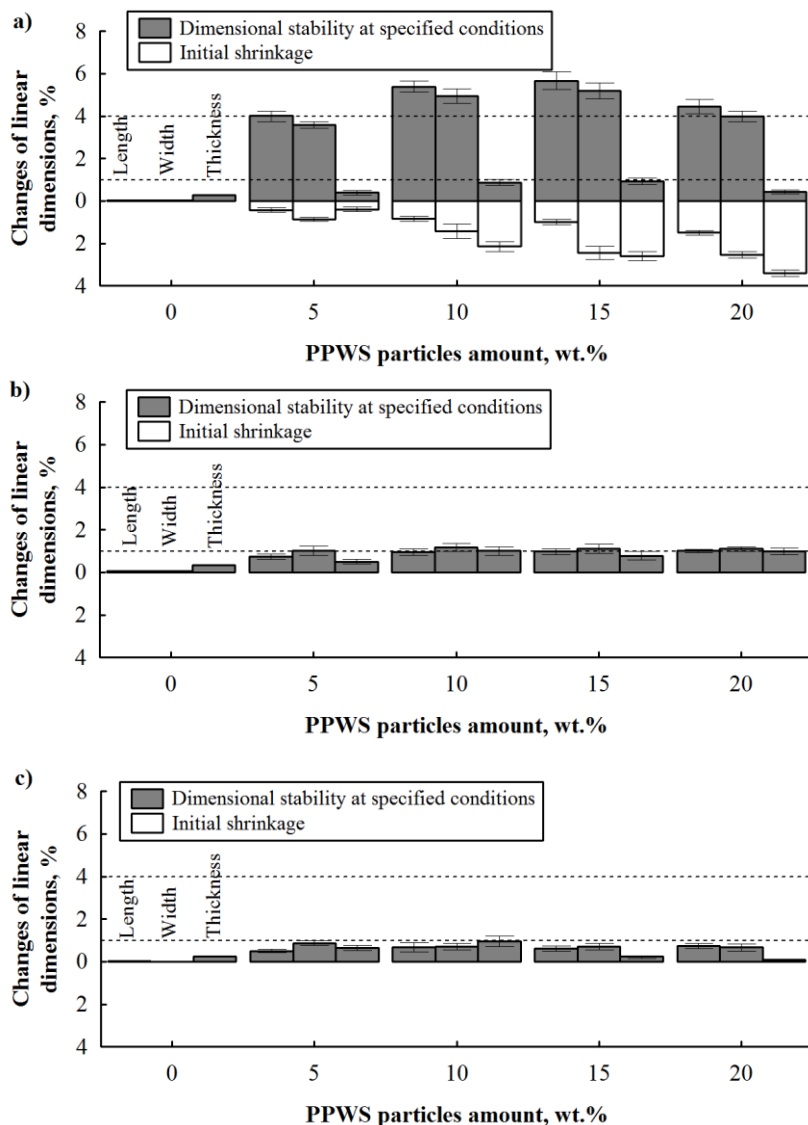
where  $\bar{\lambda}_{RPG/PPWS/t}$  – average value of thermal conductivity of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams after  $t$  days after production, W/(m·K);  $m_{PPWS}$  – PPWS particles amount, wt. %;  $t$  – exposure time after production of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams;  $m_{RPG}$  – RPG amount, pbw.

Average square deviation of regression equation (S3.2) is  $S_{\bar{\lambda}_{RPG/PPWS/t}}^2 = 0.00142$  W/(m·K) and correlation square ratio –  $\eta_{\bar{\lambda}_{RPG/PPWS/t}}^2 = 0.886$ . The suggested non-linear regression model allows explanation of variation in thermal conductivity which is by 88.6% determined by the change in the amounts of PPWS particles (from 0% to 20%), RPG (from 10 pbw to 20 pbw) and exposure time (from 1 day to 28 days). The presented regression equation is only valid at thermal conductivity range of 0.0253–0.0359 W/(m·K).

For the production of PPWS particles modified polyurethane foams, RPG is chosen, and its impact on the dimensional changes of the products is presented in Fig. S4. The obvious difference between the results of dimensional stability of 10 pbw and from 15 pbw to 20 pbw of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams can be observed.

The percentage initial shrinkage of 10 pbw of RPG extended foams is increased from MS(0/0/0) to MS(1.5/2.6/3.4), respectively, at the directions of length, width and thickness, when the system contains maximum amount, i. e. 20 wt. % of PPWS particles. The reason is the capability of PPWS particles to stimulate the nucleation process, during which, more smaller closed cells are formed. Contrary to the results presented in Fig. S3.4 a, Fig. S3.4 b and Fig. S3.4 c show that under increasing amount of

low molecular weight RPG from 15 pbw to 20 pbw in high molecular weight polyol, structurally and dimensionally stable foams with the initial shrinkage after 1 day after production equal to 0% may be obtained even at 20 wt. % of PPWS particles.



**Fig. S3.4.** Initial shrinkage and dimensional stability of paper production waste sludge particles modified polyurethane foam when propylene glycol amount in parts by weight is: a) 10; b) 15 and c) 20. (-----) – the strictest requirements for dimensional changes in the directions of length, width and thickness according to EN 13165 requirements

These changes of 15 pbw and 20 pbw of RPG extended foams conform to the strictest requirements of EN 13165 arising for factory made rigid polyurethane foams, i. e.  $\leq 1\%$  for length and width and  $\leq 4\%$  for thickness.

When thermal insulating materials are used for building envelope structures, water impact may occur (direct or in the shape of vapour) from which intensity, physical and mechanical properties of thermal insulating layer are dependant. The change of these properties determines the application area of thermal insulating layer, therefore, it is important to know the moisture properties of the material used. Table S3.3 presents average values of water vapour diffusion resistance factor and long-term water absorption by total immersion of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foams.

Long-term water absorption reduces and water vapour diffusion resistance factor increases for 10 pbw of RPG extended and from 5 wt. % to 20 wt. % of PPWS particles modified polyurethane foams. It can be explained by an effective coupling of PPWS particles with titanate coupling agent which contributes to sufficient interfacial adhesion between particles and polymer matrix.

However, contrary results may observed for polyurethane foams extended with 15 pbw and 20 pbw of RPG and modified from 5 wt. % to 20 wt. % of PPWS particles. It is attributed to insufficient interaction between components what is determined by increasing amount of difunctional RPG which leads to more brittle but stronger structure of the obtained products.

**Table S3.3.** Results of water vapour permeability and long – term water absorption of propylene glycol extended and paper production waste sludge modified polyurethane foams

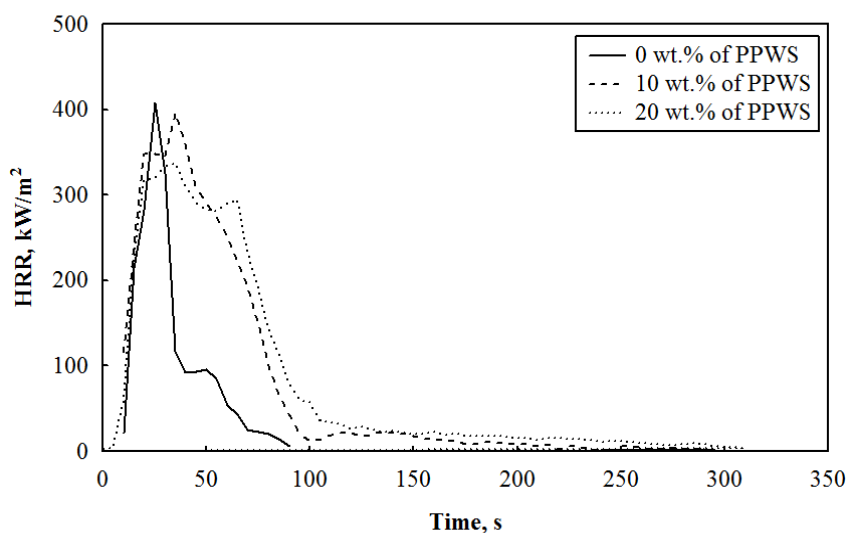
Parameter	RPG amount, pbw	PPWS particles amount, wt. %				
		0	5	10	15	20
Water vapour diffusion resistance factor $\mu$ , b. d.	10	42.9 $\pm 3.6$	43.7 $\pm 2.3$	44.5 $\pm 2.2$	41.3 $\pm 2.0$	44.9 $\pm 3.5$
	15	40.9 $\pm 3.7$	34.4 $\pm 3.8$	33.5 $\pm 1.4$	32.5 $\pm 2.8$	26.2 $\pm 1.2$
	20	39.7 $\pm 4.3$	33.1 $\pm 4.6$	28.8 $\pm 3.0$	25.9 $\pm 3.4$	27.4 $\pm 3.8$
Long-term water absorption by total immersion, vol. %	10	5.69 $\pm 0.25$	5.63 $\pm 0.37$	5.52 $\pm 0.37$	5.27 $\pm 0.051$	5.35 $\pm 0.39$
	15	6.06 $\pm 0.90$	7.98 $\pm 0.61$	8.40 $\pm 0.65$	8.57 $\pm 0.66$	10.7 $\pm 0.41$
	20	6.03 $\pm 0.096$	8.57 $\pm 0.34$	9.86 $\pm 0.39$	9.67 $\pm 0.43$	9.79 $\pm 0.41$

Thermal degradation of polyurethane foam is of great importance in respect with fundamental and technological perspectives. The research of degradation processes allows determination of optimal conditions in design and production stages and obtainment of products characterised by rational performance characteristics. In order to evaluate the behaviour at performance conditions, fire resistance test of RPG extended and PPWS particles modified polyurethane foam is conducted.

The main and the most important parameter which directly determines the size of flame and its spread rate, mass losses and emission of toxic gases is heat release rate (HRR). For the interpretation of the obtained results, the selected RPG and PPWS particles amounts are based on the greatest impact on polyurethane foams. The dependences of heat release rate on time of control foam and 20 pbw of RPG as well as 10 wt. % and 20 wt. % of PPWS particles modified foams are presented in Fig. S3.5.

It can be seen that polyurethane foams analysed belong to the group of materials which form thick char layers. It means that the increase in HRR is observed until the char layer is formed, and it considerably inhibits fire spread.

Control polyurethane foam is characterised by sudden char layer formation which reduces pHRR from 408 kW/m<sup>2</sup> to 118 kW/m<sup>2</sup> after 25 s, however, in 20 pbw of RPG extended and by 10 wt. % and 20 wt. % of PPWS modified polyurethane foams, slow formation of the mentioned layer and combustion of the material are observed which are accompanied with additional insignificant peaks occurring due to formation of microcracks through which oxygen enters. Slow formation of char layer is determined by decomposition of CaCO<sub>3</sub> in PPWS particles and emission of CO<sub>2</sub> gases.



**Fig. S3.5.** Curves of heat release rate of control polyurethane foam and by 10 wt. % and 20 wt. % of paper production waste sludge particles modified polyurethane foam

When products are used in the places where they can be reached by flame, it is necessary to evaluate the yield of combustion products such as carbon monoxide (CO) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) (Table S3.4). It can be observed that the yields of such materials reduce under increasing amount of PPWS particles in polyurethane foams. It means that PPWS particles do not increase CO and CO<sub>2</sub> yields in smoke and gas mixtures during combustion.

**Table S3.4.** Average values of fire resistance tests of propylene glycol extended and paper production waste sludge particles modified polyurethane foams

Parameter	PPWS particles amount, wt. %		
	0	10	20
pHRR <sub>av.</sub> , kW/m <sup>2</sup>	372±42	373±49	353±47
THR <sub>av.</sub> , MJ/m <sup>2</sup>	12.7±3.4	22.4±0.7	24.2±1.7
TSR <sub>av.</sub> , m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	398±65	801±62	951±69
COY <sub>av.</sub> , kg/kg	0.15±0.03	0.14±0.01	0.13±0.01
CO <sub>2</sub> Y <sub>av.</sub> , kg/kg	4.4±0.5	3.4±0.1	3.1±0.2

## General conclusions

1. The dependence of apparent density on the amount of water may be approximated by the regression equation allowing prediction of average values of apparent density when the amount of water ranges from 1.0 pbw to 6.0 pbw. The obtained products are characterised by the apparent density ranging from 25.2 kg/m<sup>3</sup> to 124 kg/m<sup>3</sup>, initial shrinkage and dimensional stability at 70°C temperature and 90% relative humidity conditions of (0.3≤MS≤9)% for length and width and (0.5≤MS≤16)% for thickness.
2. Dimensionally stable polyurethane foams are obtained when from 10 pbw to 20 pbw of propylene glycol from rapeseed glycerine is used. It determines products which are characterised by initial shrinkage and dimensional stability at 70°C temperature and 90% relative humidity conditions varying of 0.8% for length and width and from 0.2% to 1% for thickness. The apparent density of such products is in the range of 40.7–42.1 kg/m<sup>3</sup>, and compressive strength varies from 185 kPa to 197 kPa.
3. Titanate coupling agent forms one molecule-sized layer on the surface of PPWS particles, thus reducing dynamic viscosity of the forming mixtures almost 2.3 times at the maximum amount, i. e. 20 wt. % of PPWS particles.
4. PPWS particles form partially closed cell structure which is characterised by smaller cells, and determine physical as well as mechanical properties of polyurethane foam from rapeseed oil based polyols. It is obtained dimensionally stable polyurethane foam with the density in the range of 40 – 50 kg/m<sup>3</sup>, compressive strength ranging from 193 kPa to 243 kPa, thermal conductivity – from 0.0349 W/(m·K) to 0.0359 W/(m·K), long-term water absorption by total immersion – from 6 vol. % to 11 vol. % and water vapour diffusion resistance factor – from 26.2 to 40.9.
5. PPWS particles and their agglomerates due to non-flammable materials (H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>) act as a barrier for flame spread and sudden heat release in modified polyurethane foams under open flame, therefore, the obtained products are

characterised by slower combustion. 20 wt. % of PPWS particles in polyurethane foam averagely reduce heat release rate by 5.1%, carbon monoxide and carbon dioxide yields by, respectively, 13.3% and 29.5%.

## Recommendations

1. In order to prepare a mixture of component A for the production of sprayed thermal insulating layer, layer for sandwich panels, slabs with diffusion tight coating or without it, the recommended ratios of components A and B are:
  - when polyols mixture contains 10 pbw of RPG and 5 wt. %, 10 wt. %, 15 wt. % and 20 wt. % of PPWS particles, respectively (1:1.4), (1:1.2), (1:1.1) and (1:1);
  - when polyols mixture contains 15 pbw of RPG and 5 wt. %, 10 wt. %, 15 wt. % and 20 wt. % of PPWS particles, respectively (1:1.6), (1:1.3), (1:1.2) or (1:1.05);
  - when polyols mixture contains 20 pbw of RPG and 5 wt. %, 10 wt. %, 15 wt. % and 20 wt. % of PPWS particles, respectively (1:1.7), (1:1.5), (1:1.3) or (1:1.1).
2. Based on properties stability, the appropriate amounts of RPG and PPWS particles for the production of thermal insulating layer and its application as thermal insulating material in building envelopes are as follows:
  - from 5 wt. % to 10 wt. % of PPWS particles and from 10 pbw to 20 pbw of RPG for the production of sprayed thermal insulation;
  - from 5 wt. % to 20 wt. % of PPWS particles and 15 pbw of RPG for rigid polyurethane foam slabs with diffusion tight coating and milled edges as well as for production of sandwich panels;
  - from 5 wt. % to 20 wt. % of PPWS particles and from 15 pbw to 20 pbw of RPG for the production of rigid diffusion tight coating free polyurethane foam slabs with milled edges.

---

## Priedai<sup>4</sup>

**A priedas.** Skirtingų literatūros šaltinių pateikiamos cheminės popieriaus gamybos atliekų dumblo sudėtys

**B priedas.** Grandinės plėtikliais modifikuotų poliuretano putų struktūriniai parametrai

**C priedas.** Propilenglikoliu ir popieriaus gamybos atliekų dumblo dalelėmis modifikuotų poliuretano putų vidutinės šilumos laidumo koeficiento vertės

**D priedas.** Disertacijos autorės sąžiningumo deklaracija

**E priedas.** Bendraautorių sutikimai teikti publikacijose skelbtą medžiagą daktaro disertacijoje

**F priedas.** Autorės mokslinių publikacijų disertacijos tema kopijos

---

<sup>4</sup> Priedai pateikiami pridėtoje kompaktinėje plokštelėje

Agnė KAIRYTĖ

BIOPOLIURETANO PUTŲ, MODIFIKUOTŲ POPIERIAUS  
GAMYBOS ATLIEKOMIS, TYRIMAI

Daktaro disertacija

Technologijos mokslai,  
medžiagų inžinerija (08T)

RESEARCH OF BIOPOLYURETHANE FOAM MODIFIED  
WITH PAPER PRODUCTION WASTE

Doctoral Dissertation

Technological Sciences,  
Materials Engineering (08T)

2017 10 02. 12,75 sp. l. Tiražas 20 egz.  
Vilniaus Gedimino technikos universiteto  
leidykla „Technika“,  
Saulėtekio al. 11, 10223 Vilnius,  
<http://leidykla.vgtu.lt>  
Spausdino BJ UAB „Baltijos kopija“  
Kareivių g. 13B, 09109 Vilnius